Über das Verhalten einer Reihe von hydroaromatischen Dibromiden einer 2 %igen wässrigen Kalilauge gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Herbert E. Woodman
aus Leeds, England.

Göttingen
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth
1914.

Angenommen von der math.-natw. Abteilung
der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen Eltern.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von November 1912 bis März 1914 auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wallach ausgeführt.

Ich erlaube mir, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach für seine liebenswürdige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Theoretische Einleitung.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Einwirkung von verdünnter Kalilauge auf ein Reihe von hydroaromatischen Dibromiden bei gewöhnlicher Temperatur daraufhin zu untersuchen, ob auf diesem Wege ein Austausch von Brom gegen Hydroxyl möglich ist. Bis jetzt ist keine systematische Untersuchung dieser Reaktion ausgeführt worden.

Die bei diesen Experimenten angewandte Arbeitsmethode war folgende: Das Dibromid wurde durch Bromierung in Eisessiglösung dargestellt und durch Ausschütteln mit Eiswasser gefällt. Es wurde durch Schütteln mit wenig 2%iger Kalilauge von der Essigsäure und dem Bromüberschuß befreit und darauf in einer Flasche mit einer 2%igen Kalilauge (3 Mol. KHO für je 1 Mol. Bromid) mehrere Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis keine weitere Veränderung mehr zu beobachten war.

Die Anwendung einer 2%igen Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur hatte mehrere Vorteile. Früher hatte man, zwecks Austausch gegen OH oder OK, auf Bromide gewöhnlich AgOH, $Pb(OH)_2$, alkoholisches Kali, Natriummethylat, usw. einwirken lassen, und zwar in der Wärme. Dabei wurden aber unerwartete Reaktionen ausgelöst. Zum Beispiel wandelt sich das Pulegondibromid, $C_{10}H_{16}Br_2O$, beim Kochen mit möglichst wasserfreier Natriummethylatlösung in

Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$ ab[1]). Wenn man Carvontribromid, $C_{10}H_{15}Br_3O$, unter bestimmten Bedingungen mit Ammoniak behandelt, so entsteht ein gut krystallisierendes, ungesättigtes Lakton, $C_{10}H_{14}O_2$, das als Carvenolid bezeichnet wird[2]). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat in der Wärme auf α-Terpineoldibromid, geht letzteres in Pinolhydrat und Pinol über[3]).

Die genannten Mittel wirkten wahrscheinlich auf Dibromide in erster Linie Halogenwasserstoff entziehend auf das eine Bromatom, während dann erst das andere substituiert wurde. Man ging nun von der Annahme aus, daß beim Arbeiten bei Zimmertemperatur und bei Anwendung einer verdünnten Lösung, wie 2 %iger Kalilauge, es doch möglich sein würde, einen direkten Austausch von Brom gegen Hydroxyl, unter Vermeidung von Bromwasserstoffabspaltung, zu bewirken.

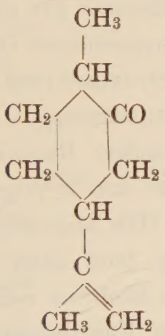
Während ich mit dieser Arbeit beschäftigt war, hat auch Hallstein[4]) im hiesigen Laboratorium eine Arbeit über das Verhalten von verschiedenen Dibromiden gegenüber 2 %igem, wäßrigem Kali ausgeführt. Unter anderen interessanten Ergebnissen fand er, daß α-Terpineoldibromid bei der Einwirkung von 2 %iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur in Pinolhydrat überging. Unter ähnlichen Bedingungen gab β-Terpineoldibromid eine Glycerinverbindung, während Δ^1-Menthenondibromid ein Monobromketon gab, welches durch bloßes Erhitzen oder durch Behandlung mit Natriummethylat glatt in Thymol überging.

Die Behandlung meines Themas läßt sich in zwei Abschnitte teilen. Der erste Teil behandelt Bromide ungesättigter

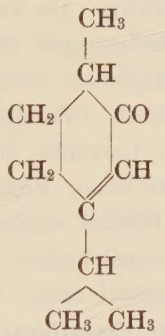
1) Wallach, A. 289, 350.
2) Wallach, Terpene und Campher, S. 361.
3) Wallach, A. 277, 113 ff.
4) Hallstein, Diss. Göttingen, 1913.

Ketone vom Typus des Carvons, wie z. B. Dihydrocarvon, Carvenon, Pulegon und Carvotanaceton. Im zweiten Teil werden Bromide besprochen, wie die aus α-Fenchonitril und α-Camphonitril durch Addition von Br_2 erhältlichen Bromide, die keine Ketongruppe enthalten.

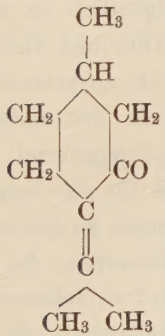
Ein Ergebnis von großem Interesse war bei dieser Arbeit die Beobachtung über das verschiedene Verhalten der Bromide des Dihydrocarvons, Carvenons, Pulegons und Carvotanacetons. Diese Körper besitzen folgende Strukturformeln:



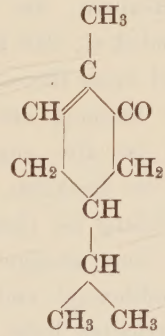
Dihydrocarvon.



Carvenon.



Pulegon.



Carvotanaceton.

Infolge der Verwandtschaft dieser Körper sollte man beim Schütteln ihrer Bromderivate mit verdünnter Kalilauge

in der Kälte ganz ähnliches Verhalten erwarten. Dies war nun durchaus nicht der Fall. Die Einwirkung von Alkali war bei den einzelnen Körpern ganz verschieden.

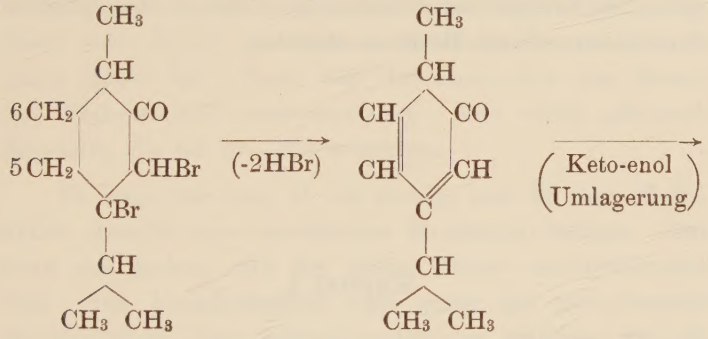
Von Dibromdihydrocarvon sind zwei Modifikationen bekannt: eine krystallisierte, die man durch Bromierung bei Gegenwart von Bromwasserstoff erhält, und eine ölige, die bei der Bromierung ohne Bromwasserstoff entsteht. Die Einwirkung von Alkali auf die ölige Dibromverbindung verlief unter Abspaltung eines Moleküls HBr und lieferte eine Monobromverbindung. Die krystallisierte Modifikation gab unter denselben Bedingungen ein bromfreies, ungesättigtes Oxyketon. Diese Ergebnisse nötigten, eine neue Strukturformel für das krystallisierte Dibromdihydrocarvon anzunehmen.

Das Carvenon gab nun wieder andere Resultate beim Schütteln seines Bromadditionsprodukts mit 2 %iger Kalilauge. Hierbei wurden zwei Moleküle HBr abgespalten, und eine intramolekulare Atomverschiebung fand unter Bildung von Carvacrol statt. Pulegon ging bei ähnlicher Behandlung aus einer Sechsringverbindung in eine Fünfringverbindung, die Pulegensäure, über. Carvotanaceton war der einzige von diesen Körpern, der reagierte, wie eigentlich zu vermuten war, nämlich so, daß Brom aus seinem Dibromid direkt gegen Hydroxyl unter Bildung eines Ketoglykols ausgetauscht wird.

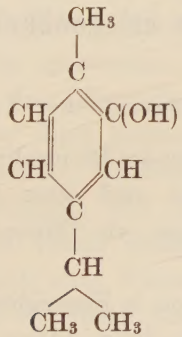
Die Stellung der Doppelbindung in den untersuchten Ketonen ist also augenscheinlich ausschlaggebend für den Verlauf der Reaktion. Eine Regel, die für die Neigung zur Phenolbildung bei dieser Reaktion allgemein zu gelten scheint, soll hier kurz erwähnt werden. Die Resultate, die ich mit Carvenondibromid und Δ^1-Monomethyl-1-cyclohexenon-3-dibromid erhalten habe, sowie die von Hallstein[1]) mit Δ^1-Menthenondibromid, deuten darauf hin, daß Phenolbildung nur dann

1) Hallstein, Diss. Göttingen, 1913.

leicht stattfindet, wenn die Stellungen 5 und 6 des Kernes von einfachen, unsubstituierten CH_2-gruppen besetzt sind und die beiden Bromatome im Kerne liegen. Beim Carvenondibromid z. B. treten die beiden Bromatome mit je einem Wasserstoffatom der beiden im Kerne vorhandenen CH_2-gruppen unter intermediärer Bildung der Ketoform des Carvacrols in Reaktion. Diese lagert sich sogleich in die gewöhnliche Form des Carvacrols um. Beistehendes Schema verdeutlicht den Reaktionsvorgang.



Carvenondibromid Carvacrol (Ketoform)



Carvacrol (Enolform)

Die Bildung von Thymol aus DibromΔ^1menthenon (nach Hallstein), sowie auch von m-Kresol aus Δ^1-Monomethyl-

cyclohexenondibromid (siehe Kapitel V) können ähnlich erklärt werden. Diese Annahme, daß der Gang der Reaktion auch durch den Bau des Moleküls, und nicht nur durch die Gegenwart von Alkali bedingt ist, wird dadurch verstärkt, daß Δ^1-Monomethylcyclohexenon-3-dibromid unter Bromwasserstoffentwicklung langsam, auch ohne Anwesenheit von Alkali, in m Kresol übergeht. Auch spalten Carvenondibromid und Δ^1-Menthenondibromid in Eisessiglösung Bromwasserstoff ab. Wir können annehmen, daß Alkali nach dem Massenwirkungsgesetz die Veränderung beschleunigt, indem es den gebildeten Bromwasserstoff der Reaktion entzieht.

Kapitel I.

Über die Einwirkung von 2%iger Kalilauge auf Dibromdihydrocarvon bei gewöhnlicher Temperatur.

Theoretischer Teil.

Zwei Modifikationen des Dibromdihydrocarvons, eine ölige und eine krystallinische, sind schon lange bekannt. Es ist Wallach zuerst gelungen, ein Dibromid im krystallinischen Zustand zu erhalten[1]).

Wird Dihydrocarvon in Eisessiglösung mit Brom versetzt, so werden zwei Atome Brom addiert. Ein krystallinisches Produkt ist auf diese Weise jedoch nicht zu erhalten. Wallach

1) Wallach, A. 279. 388.

nahm an, daß die Bildung der krystallisierten Terpenbromide kein ganz einfacher Prozeß sei, und daß der bei der Reaktion stets in größerer oder geringerer Menge auftretende HBr auf den Reaktionsverlauf nicht ohne Einfluß sei. Von dieser Vorstellung ausgehend, hat er mit günstigem Erfolge ein neues Verfahren bei der Herstellung von Bromadditionsprodukten eingeschlagen.

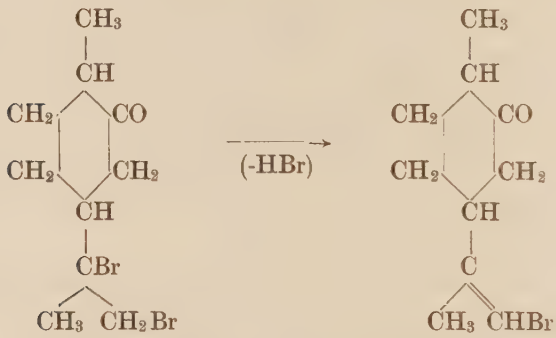
Löst man gewöhnliches Dihydrocarvon in Eisessigbromwasserstoff und fügt unter Abkühlung Brom zu der Lösung, so werden 2 Atome Brom unter Entfärbung aufgenommen. Gießt man darauf das Produkt in Eiswasser, so wird die ganze Masse fest. Nach dem Trocknen wird das Bromid aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält glänzende Krystalle, die bei 69—70° schmelzen.

Es fragt sich nun, ob die flüssige und die feste Modifikation dieselbe oder verschiedene Strukturen besitzen. Man kann sich denken, daß die beiden Körper strukturidentisch sind. Die Verschiedenheit wäre dann auf Stereoisomerie zurückzuführen oder folgendermaßen zu erklären: Bei der flüssigen Modifikation wird HBr während der Herstellung reichlich entwickelt. Es kann dadurch ein Umsetzungsprodukt entstehen, welches das gewonnene Dibromid verunreinigt. Infolgedessen könnte das Dibromdihydrocarvon, nach Ausfallen mit Wasser, im öligen Zustand verharren. Bei Entstehung der krystallisierten Modifikation wird die Nebenreaktion dadurch verhindert, daß man das Lösungsmittel (Eisessig) mit HBr im voraus sättigt. Daraus folgt, daß die Bromverbindung sich ohne Verunreinigungen bildet und infolgedessen sofort in den festen Zustand übergeht.

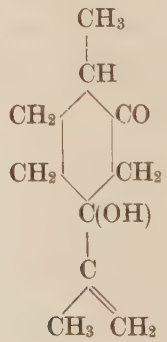
Es ist aber noch eine andere Erklärung möglich, nämlich die, daß bei der Bromierung unter verschiedenen Bedingungen die Bromatome in den zwei Modifikationen in verschiedene

Stellungen treten. Daß dies wirklich der Fall ist, wird durch folgende Untersuchung bewiesen.

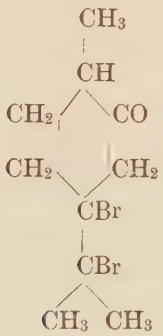
Bei Behandlung des öligen Dibromdihydrocarvons mit verdünnter Kalilauge in der Kälte, verliert es ein Molekül HBr unter Bildung einer Monobromverbindung. Diese Veränderung geht nach folgendem Schema vor sich:



Die Reaktion schlägt aber einen ganz anderen Weg ein, wenn die feste Modifikation mit 2 %iger Kalilauge geschüttelt wird. In diesem Fall bildet sich ein bromfreies Oxyketon. Auf Grund des Verhaltens dieses neuen Körpers muß ihm folgende Struktur zugeschrieben werden:

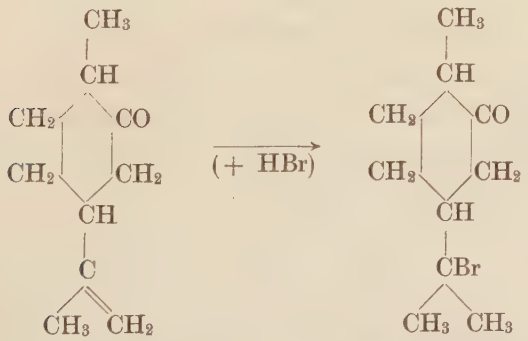


Das oben beschriebene verschiedene Verhalten der Dibromide 2 %iger Kalilauge gegenüber zeigt also, daß die zwei Modifikationen nicht strukturidentisch sind. Ferner wäre es nicht leicht zu verstehen, wie ein solches Oxyketon durch Eliminierung der Bromatome aus der für Dibromdihydrocarvon gewöhnlich angegebenen Formel entstehen könnte (siehe experimentellen Teil). Dem krystallisierten Dibromdihydrocarvon schreiben wir daher folgende Struktur zu, die in einfacher Weise das Entstehen des Oxyketons erklärt:



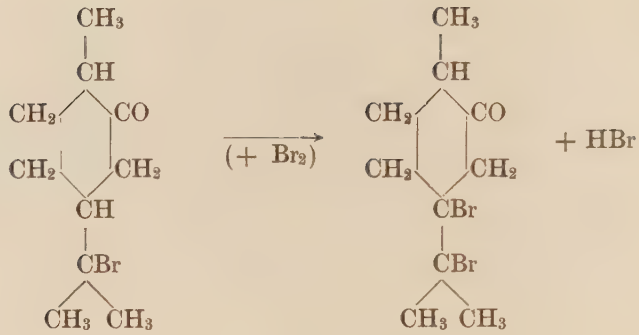
Die Richtung des Eintritts der Bromatome bei Anwesenheit von HBr verläuft wahrscheinlich nach folgendem Schema:

I.



Dihydrocarvon — Intermediär

II.



Dibromdihydrocarvon (kryst.)

Experimenteller Teil.

Optisches Verhalten des angewandten Dihydrocarvons.

Zuerst wurde das Drehungsvermögen des Dihydrocarvons untersucht. Die Drehung der Lösung (11,1500 g in 50 cc. alkoholischer Lösung) wurde in einem 100 mm Rohre für Natriumlicht bestimmt; sie betrug — 2° 36′, woraus sich folgender Wert berechnet:

$$[\alpha]_D = \quad -12{,}48°$$

Bromierung des Dihydrocarvons.

100 g Dihydrocarvon wurden in mit HBr gesättigtem Eisessig gelöst und die Lösung in Eis abgekühlt. 33,1 cc. Brom (entsprechend 2 Atome) wurden darauf langsam unter Umschütteln zugetropft; das Brom wurde aufgenommen, während die Lösung sich braun färbte. Nachdem alles Brom zugesetzt war, wurde die Lösung in Eiswasser gegossen, wobei ein schweres, farbloses Öl ausfiel, das sofort fest wurde. Es wurde abfiltriert, und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bildete es schöne Nadeln vom

Schmelzpunkt 65—66°. Die Ausbeute an rohem Produkt war beinahe quantitativ.

Verhalten des Dibromdihydrocarvons gegenüber 2 %iger Kalilauge.

Das rohe Dibromid wurde mit 5000 cc. 2 %iger Kalilauge (etwa 3 Mol. KHO) drei Tage auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf war der größte Teil des Bromids in Lösung gegangen; letztere war braun gefärbt. Sie wurde zuerst durch ein nasses Filter filtriert, dann wurde die klare Lösung auf dem Wasserbad abgedampft, bis der Dampf nicht mehr den Geruch von Carvacrol, das bei der Reaktion auftritt, besaß. Die Lösung wurde abgekühlt und nochmal durch ein nasses Filter filtriert. Dann wurde sie dreimal mit Äther durchgeschüttelt und ein viertes Mal mit Chloroform, um die letzten Spuren der gelösten Substanz zu extrahieren. Nach dem Trocknen des Auszugs mit geschm. Na_2SO_4 wurden Äther und Chloroform abdestilliert. Ein leicht-braun gefärbtes Öl blieb zurück, die Ausbeute betrug etwa 50 % des angewandten Dihydrocarvons.

Das so erhaltene Öl wurde durch Destillation unter vermindertem Druck in zwei Fraktionen zerlegt.
Fraktion A siedet niedriger als 160° bei 16 mm
Fraktion B siedet höher als 160° bei 16 mm.

Fraktion A wurde durch zwei weitere Destillationen gereinigt. Das erhaltene, farblose Öl besaß einen konstanten Siedepunkt von 140° bei 16 mm. Fraktion B enthielt noch Brom und wurde später untersucht. Die reine Substanz (Fraktion A) enthielt keine Spur Brom und besaß folgende allgemeine Eigenschaften:

1) Etwas schwerer als Wasser; leicht löslich in wenig überschüssigem Wasser; nicht mit Wasserdampf flüchtig.

2) Stark ungesättigt gegen Permanganatlösung.

3) Wird durch Chromsäure und H_2SO_4 oxydiert.

4) Reduziert Silbernitratlösung, ohne einen Spiegel zu bilden.

5) Löst sich in verdünnter NaOH; fällt aus auf Zusatz von verdünnter H_2SO_4. Besitzt also Phenoleigenschaften.

Systematische Untersuchung des neuen Körpers.

Analyse.

Es ergaben 0,1600 g Substanz 0,1390 g H^2O und 0,4184 g CO^2.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C = 71,40 %	C = 71,32 %
H = 9,50 %	H = 9,65 %

Wir können also der neuen Substanz die empirische Formel $C_{10}H_{16}O_2$ zuschreiben.

Erhitzen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure.

2 g Substanz wurden mit verdünnter H_2SO_4 einige Minuten in einem kleinen Kolben zum Kochen erhitzt. Die klare Lösung wurde dabei getrübt, und das Reaktionsprodukt ließ sich durch Wasserdampfdestillation trennen. Das so gewonnene Öl besaß den charakteristischen Geruch des Carvacrols; es war in Alkalilauge löslich und fiel wieder auf Zusatz von verdünnter H_2SO_4 aus. Es war also durch Erhitzen des neuen Körpers mit verdünnter H_2SO_4 Carvacrol gebildet, also aus dem Körper Wasser abgespalten worden:

$$C_{10}H_{16}O_2 - H_2O = C_{10}H_{14}O$$

Carvacrol.

Um festzustellen, daß kein Carvacrol im Ausgangsmaterial vorhanden war, wurde dies mit einem großen Überschuß Wasser auf dem Wasserbad erwärmt und durch ein nasses Filter gegossen. Die klare Lösung wurde auf dem Wasser-

bad abgedampft; das zurückbleibende Öl enthielt kein Carvacrol, denn Letzteres ist nur wenig löslich in Wasser und leicht mit Wasserdampf flüchtig. Dagegen ist das Ausgangsmaterial nicht nur in Wasser sehr leicht löslich, sondern auch nicht mit Wasserdampf destillierbar. Es wurde zunächst wieder in Äther aufgelöst und mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet; nach Abdestillieren des Äthers wurde das Öl nochmals unter vermindertem Druck destilliert (Sdpt. 140° bei 16 mm). Eine neue Analyse bestätigte die dem neuen Körper zugeschriebene empirische Formel $C_{10}H_{16}O_2$:

0,1384 g Substanz gaben 0,3625 g CO_2 und 0,1197 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C = 71,40 %	C = 71,43 %
H = 9,50 %	H = 9,61 %

Mit dem auf diese Weise gereinigten Ausgangsmaterial wurde der obenbeschriebene Versuch (Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4) wiederholt. Man erhielt auch bei diesem Versuch Carvacrol als Wasserabspaltungsprodukt.

Reduktion der Substanz.

1. Nach Paal: 2 g Substanz wurden im Methylalkohol gelöst und mit 0,05 g kolloidalem Palladium, in wenig Wasser gelöst, in einer Wasserstoffatmosphäre zwei Tage lang geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme hörte bald auf. Hierauf wurde der Methylalkohol abdestilliert. Der Rückstand erwies sich als stark ungesättigt. Er wurde mit Wasserdampf abgeblasen, und die kleine Menge von überdestilliertem Öl besaß den Phenol-Geruch des Carvacrols; es war in Natronlauge löslich und fiel wieder mit verdünnter H_2SO_4 aus; die alkoholische Lösung wurde auf Zusatz von Ferrichlorid grün gefärbt, eine Reaktion, die für Carvacrol charakteristisch ist. Also ergibt sich, daß die Substanz der Reduktion nach dieser

Methode widerstand, und wenig Carvacrol durch Wasserabspaltung bildete.

2. Nach Skita: Es wurde nun versucht, die Reduktion nach Skita auszuführen. 2 g Substanz wurden in Methylalkohol gelöst, 10 cc. einer 1 %igen Palladiumchlorürlösung und 5 cc. einer 1 %igen Gummiarabicumlösung als Schutzkolloid zugesetzt. Beim Schütteln in einer Wasserstoffatmosphäre wurde ein noch ungesättigtes Produkt erhalten; auch wurde bei diesem Versuch etwas Carvacrol gebildet.

3. Mittels Platinschwarz: Schließlich wurde noch eine Reduktion mit Hülfe von Platinschwarz ausgeführt. 2 g der in Methylalkohol gelösten Substanz wurden mit 0,5 g Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Substanz war nach dem Schütteln noch stark ungesättigt; es bildete sich in diesem Fall eine etwas größere Menge von Carvacrol.

Reduktion der Substanz mit Natrium und Alkohol.

8 g Substanz wurden in Alkohol gelöst und 6 g Natrium in kleinen Stücken zugesetzt, wodurch die Lösung sich braun färbte; durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Reaktion vervollständigt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung fest. Sie wurde mit Wasser kurz erwärmt und nach dem Abkühlen mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wurde zunächst abdestilliert, der Rückstand bestand aus einem Gemisch von Methylalkohol und dem neuen, durch Reduktion der Ketongruppe entstandenen Alkohol. Das Gemisch wurde unter vermindertem Druck fraktioniert. Es wurde ein farbloses Öl vom Siedepunkt 120° bei 15 mm erhalten, welches gegen Permanganat noch ungesättigt war.

Weitere Reduktion nach Paal.

Der so erhaltene Alkohol wurde in das mit Wasserstoff gefüllte Reduktionsgefäß mit Wasser hineingespült und mit

0,05 g kolloidalem Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Als die Wasserstoffaufnahme aufhörte, wurde die wässrige Suspension des Öls mit Äther durchgeschüttelt und die ätherische Lösung mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ein farbloses und ganz gesättigtes Öl vom Siedepunkt 108—110° bei 15 mm ging über.

Daraus geht die merkwürdige Tatsache hervor, daß, erst nach Reduktion der Ketongruppe, die in der Substanz gegenwärtige Doppelbindung nach Paal reduzierbar ist.

Oxydation des gesättigten Körpers mit Chromsäure.

4 g dieses gesättigten Körpers wurden mit 2 g Chromsäure und etwa 20 cc. verdünnter H_2SO_4 in einem kleinen Kolben eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Die anfangs rot-braune Lösung nahm später eine grüne Farbe an. Das entstandene Keton wurde mit Wasserdampf abdestilliert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers besaß es einen dem Carvevon oder Dihydrocarvon ähnlichen Geruch. Da es gegen Permanganat stark ungesättigt war, mußte Wasserabspaltung während der Reaktion eingetreten sein. Infolgedessen konnte das gewonnene Keton nicht Tetrahydrocarvon sein.

Semicarbazon des ungesättigten Ketons.

Etwa 2 g ungesättigtes Keton wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich ein Semicarbazon ab; es wurde abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz das erhaltene Semicarbazon bei 153—155°. Dieser Wert stimmt mit dem des bekannten Carvenonsemicarbazons überein.

Oxim des ungesättigten Ketons.

Das Semicarbazon des ungesättigten Ketons wurde in üblicher Weise mit verdünnter H_2SO_4 destilliert; die Spaltung erfolgte leicht, und das regenerierte Keton wurde aus dem Destillat ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in Alkohol gelöst, mit einer heißen Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in wenig Wasser versetzt und zu der warmen Flüssigkeit eine Auflösung von 2 g Ätzkali unter Umschütteln gegeben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung abgekühlt und auf Eis gegossen, worauf das Oxim sich ölig abschied. Dies so gebildete Oxim wurde auf einen Tonteller gebracht und nach kurzem Stehen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildete schöne Prismen, die nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 91—92° schmolzen. (Carvenonoxim: Schmelzpunkt: 92°).

Das obige Resultat wurde durch eine Mischprobe bestätigt, indem eine kleine Menge Carvenonoxim vom Schmelzpunkt 91—92° dargestellt wurde. Ein Gemisch dieses Carvenonoxims mit dem ersten Oxim schmolz bei 90—92°. Daraus folgte, daß das gewonnene ungesättigte Keton in der Tat Carvenon war.

Versuch: Darstellung der Urethanverbindung des neuen Körpers. (Fraktion A.)

$$C_{10}H_{15}O.OH + C_6H_5CNO = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\O.OC_{10}H_{15}\end{matrix}$$

Zu 2 g Substanz wurden 1,42 g Carbanil (1 Mol.) langsam unter Umschütteln hinzugegeben und das Reaktionsgemisch in einem gut verkorkten Gefäß aufbewahrt. Nach zweistündigem Stehen wurde die Flüssigkeit dickflüssig, und farblose Krystalle schieden sich aus. Nach zwei Tagen war das Ganze zu einer etwas öligen Krystallmasse erstarrt.

Diese wurde mit Ligroin gewaschen, um unveränderte Substanz zu entfernen, und zunächst aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 232—235° bildeten.

Die so gewonnenen, hochschmelzenden Krystalle waren augenscheinlich Carbanilid, das wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus dem Ausgangsmaterial entstanden war. Beim Verdunsten der Ligroinlösung blieb ein öliger Rückstand zurück.

Der Versuch wurde mit der zweifachen Menge Carbanil wiederholt. Bei diesem Versuch verlief die Reaktion viel langsamer; wie beim ersten Mal krystallisierte Carbanilid aus der alkoholischen Lösung, während sich aus der Ligroinlösung Krystalle vom Schmelzpunkte 175—200° ausschieden, die nach mehrfachem Umkrystallisieren eine geringe Menge bei etwa 200° schmelzende Krystalle bildeten. Ein charakteristisches Urethan konnte nicht erhalten werden.

Die Bildung von Carbanalid zeigte wieder die Leichtigkeit, mit welcher der neue Körper Wasser abspaltet.

Einwirkung von Eisessigbromwasserstoff auf den neuen Körper.

2 g Substanz wurden in 8 cm Eisessigbromwasserstoffsäure gelöst und in einem gut verkorkten Gefäß einige Tage aufbewahrt. Die schließlich sehr dunkle Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei ein Öl ausfiel, das die charakteristischen Eigenschaften von Carvacrol zeigte. Es wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und die klare Lösung nach dem Filtrieren durch ein feuchtes Filter angesäuert. Das ausgefallene Öl wurde ausgeäthert und ließ sich leicht als Carvacrol feststellen. Daraus folgte, daß das Ausgangsmaterial durch Einwirkung von Eisessigbromwasserstoffsäure leicht Wasser abspaltet und beinahe quantitativ in Carvacrol übergeht.

Semicarbazon des neuen Körpers.

2 g Substanz wurden mit einem Überschusse von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt unter Zugabe einer kleinen Menge Alkohol. Die sich sehr bald ausscheidenden Krystalle von Semicarbazon wurden abfiltriert und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren schmolz das erhaltene Semicarbazon bei 123—124°.

Analyse:

0,1844 g Substanz gaben 0,3964 g CO_2 und 0,1432 g H_2O.

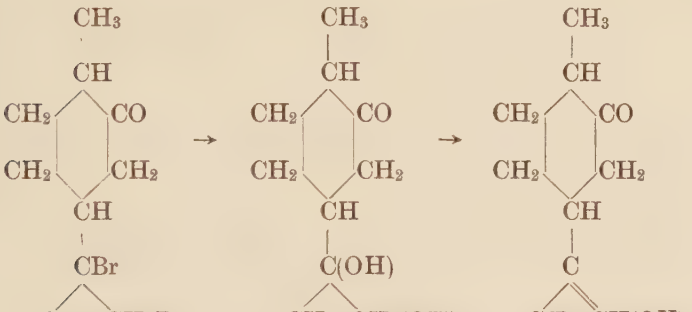
Berechnet für $C_{11}H_{19}N_3O_2$.	Gefunden:
C = 58,70%	C = 58,60%
H = 8,44%	H = 8,63%

Oxim der neuen Substanz.

0,7 g Natrium wurden in Methylalkohol gelöst und die Lösung zu einer Lösung von 2 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser gegeben. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Kochsalzes wurde das Filtrat mit einer Lösung von 2 g Substanz in wenig Alkohol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Ein Öl fiel aus, das beim Stehen und Abkühlen nicht fest erhalten werden konnte. Zur weiteren Reinigung wurde es in folgender Weise behandelt: Das ölige Oxim wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet. Der nach Verdunsten des Äthers hinterbliebene Rückstand war noch ölig; er wurde auf Ton gebracht und ging auch nach wochenlangem Stehen nicht in einen festen Zustand über. Aus einer alkoholischen Lösung schied das Oxim sich auch stets flüssig ab.

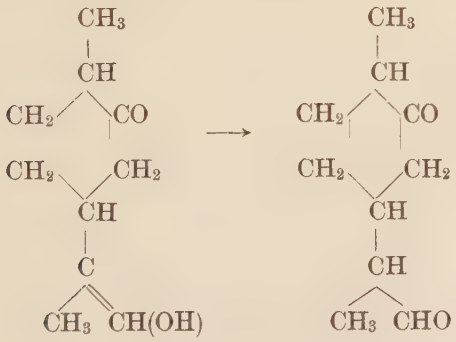
Theoretische Erklärung der oben beschriebenen Versuche.

Man müßte erwarten, daß die Reaktion der Einwirkung von 2%iger Kalilauge auf normal entstandenes Dibromdihydrocarvon in einfacher Weise nach folgendem Schema verläuft:

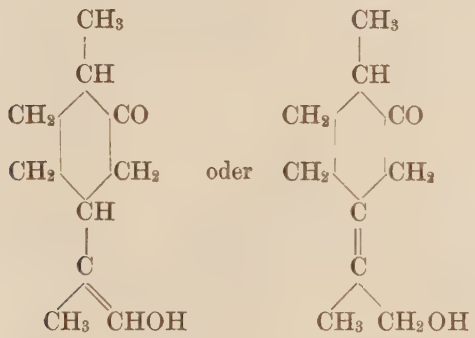


Dibromdihydrocarvon. | Intermediäre Dioxyverbindung. | $C_{10}H_{16}O_2$

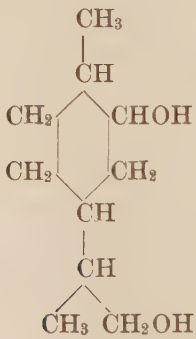
Die letztere Formel kann jedoch nicht die Struktur des von mir erhaltenen neuen Körpers darstellen, da eine Substanz von dieser Konstitution sofort von selbst in gesättigten Aldehyd übergehen würde.



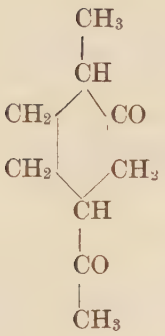
Dagegen ist es bewiesen worden, daß die neue Substanz nicht nur ungesättigt ist, sondern auch keine aldehydischen Eigenschaften besitzt. Noch eine Möglichkeit wäre, daß eine solche Verbindung als ungesättigter sekundärer Alkohol oder ungesättigter primärer Alkohol existieren könnte:



Diese beiden Körper würden aber durch Reduktion der Ketongruppe und fernere Wasserstoffaufnahme nach Paal in eine Verbindung von folgender Konfiguration übergehen müssen:



Durch weitere Oxydation dieses Körpers mit CrO_3 würde er in folgendes, gesättigtes Keton übergehen:



Das aber entspricht der durch das Experiment gefundenen Tatsache nicht, denn es entsteht ja bei den Vorgängen Carvenon. Auch mag hervorgehoben werden, daß die oben formulierte Verbindung keine besondere Neigung besitzen würde, Wasser unter Bildung von Carvacrol abzuspalten.

Man wird also zu der Ansicht gedrängt, daß das krystallisierte Dibromdihydrocarvon eine andere Konfiguration besitzt als die bisher angenommene. Diese Vermutung wurde in auffallender Weise bestätigt. Wallach hat gezeigt [1]), daß, wenn Dihydrocarvon mit Brom in Eisessiglösung versetzt wird, kein krystallisiertes Produkt, sondern nur ein öliges zu erhalten ist, worauf in der Einleitung schon hingewiesen wurde.

Man nahm jetzt an, daß das ölige und das krystallinische Bromderivat des Dihydrocarvons verschiedene Konfigurationen besitze, und daß bei Gegenwart von HBr die Bromatome nicht in die Doppelbindungsstelle des Dihydrocarvons eintreten. Mit Hülfe einer solchen Annahme würde man das unerwartete Verhalten des krystallisierten Dibromdihydrocarvons Alkali gegenüber erklären können.

1) A. 279, 388.

Durch das Verhalten des öligen Dibromdihydrocarvons beim Schütteln mit 2%iger Kalilauge wurde diese Annahme bestätigt.

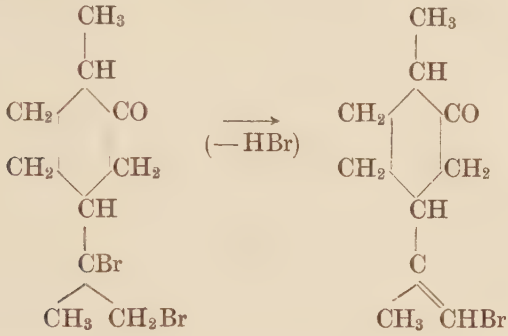
Bromierung des Dihydrocarvons ohne Gegenwart von HBr.

Zu einer in Eis abgekühlten Eisessiglösung von 20 g Dihydrocarvon wurden 6.8 cc. Brom (2 Atome) allmählich unter Umschütteln hinzugefügt. Das Brom wurde unter Entfärbung und Entwicklung von HBr aufgenommen. Die Lösung wurde mit Eiswasser in einem Scheidetrichter geschüttelt, worauf das Bromid als schweres, farbloses Öl ausfiel. Das letztere wurde erst mit Wasser und dann mit 2%iger Kalilauge zur Entfernung der vorhandenen Essigsäure kurz geschüttelt.

Verhalten des öligen Dibromdihydrocarvons 2%iger Kalilauge gegenüber.

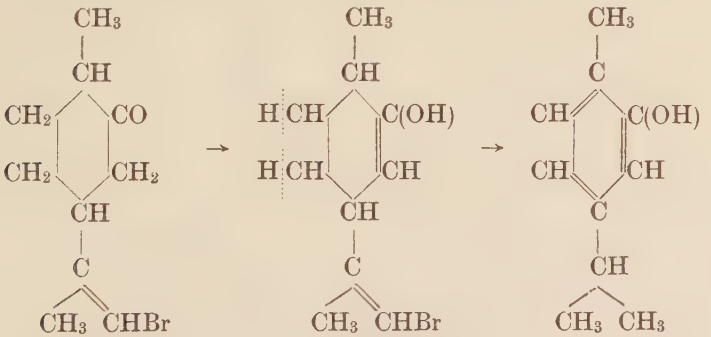
Hierauf wurde das flüssige Dibromid drei Tage lang mit einer Lösung von 23 g KHO in 1150 cc. Wasser (3 Mol. KOH) auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Schütteln war es leicht zu bemerken, daß die Reaktion in eine andere Richtung verlaufen war als bei Anwendung des krystallisierten Derivats. Die Schüttelflüssigkeit war nur wenig gefärbt, und ein schweres Öl war zu Boden gefallen. Ein kleiner Teil der Flüssigkeit wurde angesäuert, wodurch ein wenig Carvacrol ausfiel. Zur Reinigung des Reaktionsprodukts wurde in folgender Weise verfahren: Die Schüttelflüssigkeit wurde ausgeäthert, und nach Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand mit Wasserdampf abgeblasen, um Carvacrol zu entfernen. Das im Kolben nach der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Öl wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet. Das so

gewonnene, dickflüssige Öl löste sich nicht in Wasser und enthielt Brom. (Man vergleiche diese Eigenschaften mit denen des aus dem krystallisierten Dibromdihydrocarvon gewonnenen Produkts). Man nahm an, daß folgende Reaktion vor sich gegangen war:



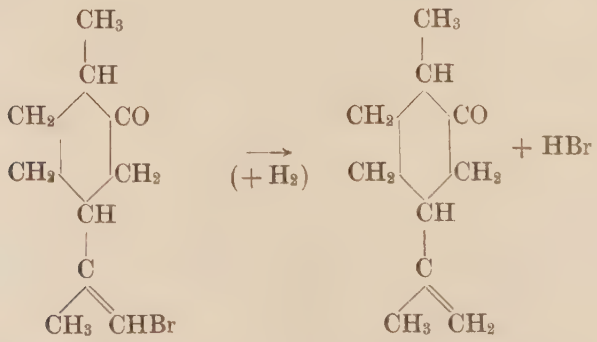
Überführung des Monobromketons in Carvacrol durch blosses Erhitzen.

Ich versuchte jetzt, das Monobromketon durch Destillation unter stark vermindertem Druck zu reinigen. Beim Erhitzen im Vakuum trat aber Zersetzung unter lebhafter Entwicklung von HBr ein. Es ging ein Öl über, das sich ohne Schwierigkeit als Carvacrol erkennen ließ. Die Bildung von Carvacrol ist leicht verständlich, wenn man innere Reduktion nach folgendem Schema annimmt:



Überführung des Monobromketons in Dihydrocarvon durch Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge.

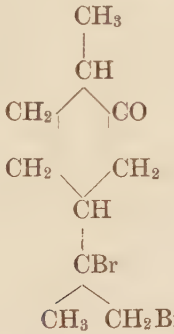
5 g Monobromketon wurden mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf besaß die Lösung einen starken Geruch nach Dihydrocarvon. Das entstandene Keton wurde mit Wasserdampf abgetrieben und das Destillat mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Das erhaltene Semicarbazon schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188—190°; dieser Wert stimmt mit dem des Dihydrocarvonsemicarbazons überein. Das Semicarbazon wurde ferner mit Oxalsäure gemischt und mit Wasserdampf behandelt. Das so regenerierte Keton wurde in üblicher Weise oximiert. Das Oxim schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 87—89° (Schmelzpunkt des Dihydrocarvoxims 87—89°). Eine Mischprobe mit reinem Dihydrocarvoxim ergab keine Depression. Die Entstehung des Dihydrocarvons aus dem Monobromketon läßt sich nach folgendem Schema darstellen:



Monobromketon. Dihydrocarvon.

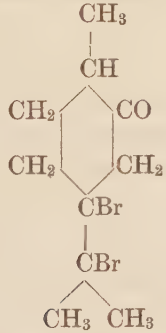
Über die Struktur des aus krystallisiertem Dibromdihydrocarvon dargestellten Produkts.

Es ist also festgestellt worden, daß die Reaktion bei öligem Dibromdihydrocarvon mit Alkali, in einer anderen Richtung verläuft als die bei Anwendung des krystallisierten Dibromids. Die ölige Dibromverbindung besitzt folgende normale Struktur:



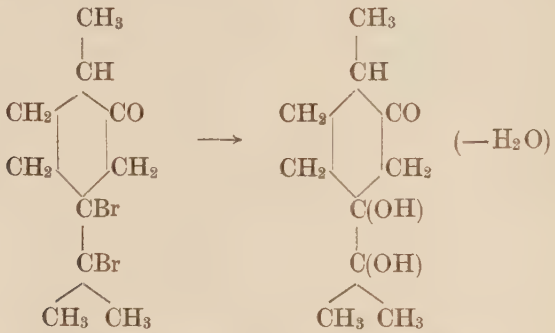
Das ölige Dibromdihydrocarvon.

Man muß also annehmen, daß die krystallinische Modifikation eine andere Struktur besitzt. Die Bromatome müssen sich in solchen Stellungen befinden, daß, wenn sie gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht werden, ein Körper mit den von mir festgestellten Eigenschaften entsteht. Das Verhalten dieses Körpers ist nun leicht erklärbar, wenn man der krystallisierten Dibromverbindung folgende Konfiguration zuschreibt:

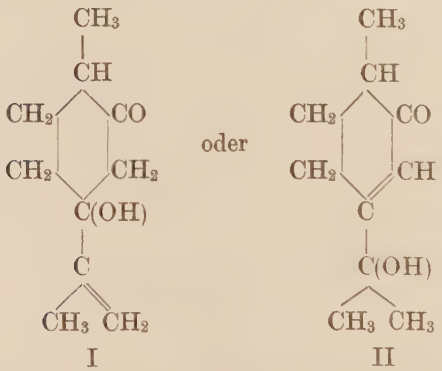


Das krystallinische Dibromdihydrocarvon.

Der bei der Bromierung gegenwärtige HBr bewirkt die Stellungsänderung der Bromatome (Siehe den theoretischen Teil.). Die Einwirkung von Alkali verläuft nach dem folgenden Schema:

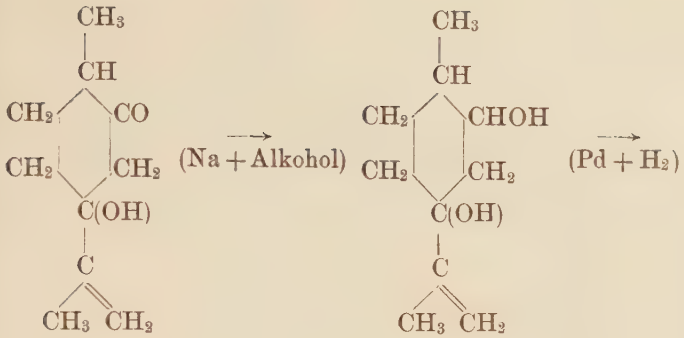


Dibromdihydrocarvon (kryst.) Dioxyverbindung (int.)

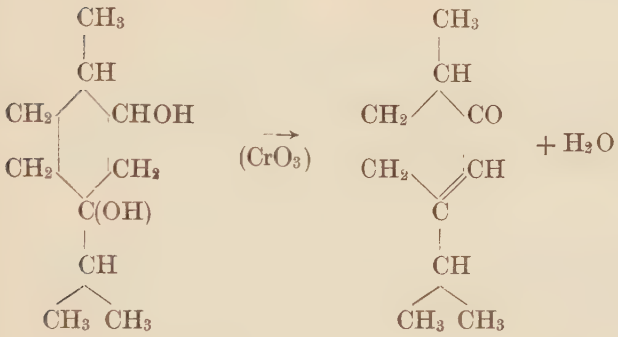


I II

Wir haben also eine Auswahl zwischen den zwei Formeln I und II für das neue Oxyketon zu treffen. Formel I, wo die Doppelbindung in der Seitenkette steht, ist in bester Übereinstimmung mit den Tatsachen; sie erklärt auf einfache Weise die Bildung von Carvenon bei der Reduktion. Man kann sich denken, daß die Reaktionen nach folgendem Schema vor sich gehen:

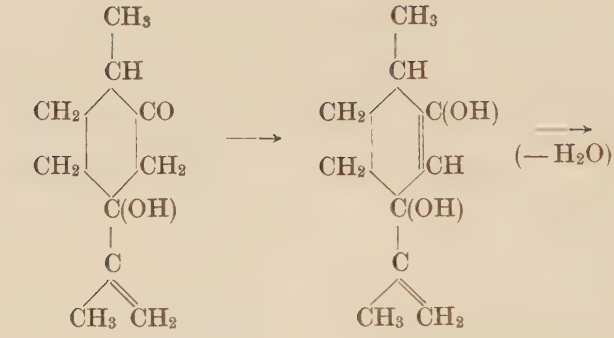


Oxyketon.

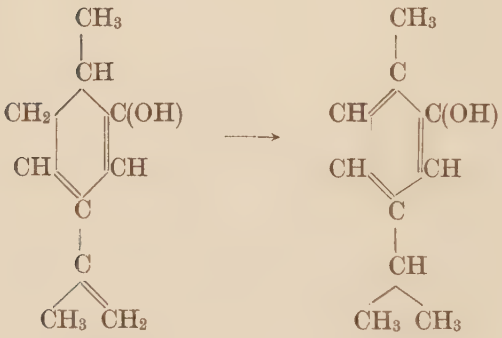


Carvenon.

Eine solche Struktur erklärt ferner die große Neigung des Körpers, Carvacrol unter Wasserabspaltung zu bilden. Diese Veränderung ist interessant, weil nach der Wasserabspaltung eine Doppelbindung aus der Seitenkette in den Kern hineinwandert, eine Reaktion, die an die gleichartige Umlagerung von Carvon in Carvacrol erinnert:



Oxyketon. Enolform.



Intermediär. Carvacrol.

Untersuchung der Fraktion B.

Beim Destillieren des durch Schütteln des krystallisierten Dibromids mit Kalilauge gewonnenen Öls war ein Teil im Fraktionierkolben zurückgeblieben, der jetzt für sich untersucht wurde. Er enthielt noch Brom, und bei der Vakuumdestillation trat sofort eine Zersetzung unter lebhafter Entwicklung von HBr ein.

Dann wurde er mit Zinkstaub und Natronlauge erhitzt. Nach Entfernung des Broms wurde die Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Eine kleine Menge Dihydrocarvon ging über. (Das in üblicher Weise dargestellte Semicarbazon

schmolz bei 188—189°.) Die im Kolben nach der Wasserdampfdestillation hinterbleibende Flüssigkeit wurde abgekühlt und angesäuert, worauf wenig Carvacrol ausfiel.

Diese Fraktion B (sie betrug nur einen geringen Teil des ganzen Reaktionsprodukts) besteht also wahrscheinlich aus einem Gemisch von kleinen Mengen des Monobromids und unveränderten Dibromids.

Kapitel II.

Über die Einwirkung von 2%iger Kalilauge auf Dibromcarvenon bei gewöhnlicher Temperatur.

Theoretischer Teil.

Dibromcarvenon wurde nach den Angaben von Wallach dargestellt[1]). Zu der in Eis abgekühlten Eisessiglösung von Carvenon wurde die berechnete Menge Brom tropfenweise zugefügt. Das Dibromid fiel als schweres Öl beim Umschütteln mit Eiswasser aus.

Durch Schütteln mit 2%iger Kalilauge ging das Dibromcarvenon beinahe quantitativ in Carvacrol über. Der Mechanismus der Umlagerung ist schon in der theoretischen Einleitung dieser Arbeit besprochen worden. Die Bildung des Carvacrols ist dadurch bedingt, daß die Bromatome im Kern stehen und ferner, daß die Stellungen 5 und 6 von einfachen, unsubstituierten Methylengruppen besetzt sind.

Interessante Analogien sind bei dieser Untersuchung im Verhalten des Dibromcarvenons und des Dibrom Δ^1-Men-

1) Wallach, A. 286, 128.

thenons gegen Alkali gefunden worden. Dibrom Δ^1-Menthenon[1]) liefert hierbei eine feste und stabile Monobromverbindung; letztere geht beim bloßen Erhitzen leicht in Thymol über. Im Gegensatz dazu bildet Dibromcarvenon nur wenig Monobromketon, welches wahrscheinlich das Zwischenprodukt der Reaktion ist; es wandelt sich schon unter den Versuchsbedingungen in Carvacrol um. Diese verschiedenen Stabilitäten der zwei analogen Monobromketone sind offenbar durch die Lage der Ketongruppe im Kern bedingt. Ich werde noch etwas näher im experimentellen Teil auf diese Sache eingehen.

Experimenteller Teil.

Bromierung des Carvenons.

20 g Carvenon wurden in 100 cc. Eisessig gelöst. Man kühlt die Lösung in Eis und läßt darauf 6.8 cc. Brom (2 Mol.) unter Umschütteln des Gefäßes allmählich hinzutropfen. Die Bromierung wurde möglichst abgekürzt, da die Bromverbindung wenig stabil in essigsaurer Lösung erschien, was durch die Neigung, Bromwasserstoff abzuspalten, bewiesen wird. Brom wurde leicht unter Entfärbung von dem Carvenon aufgenommen. Nachdem alles Brom addiert war, wurde die Lösung sogleich in einen Scheidetrichter gegossen, und das Dibromid fiel als farbloses Öl beim Schütteln mit Eiswasser aus. Das schwere Öl wurde von Essigsäure durch Schütteln mit Wasser und wenig 2%iger Kalilauge befreit.

Verhalten des Dibromcarvenons gegenüber 2%iger Kalilauge.

Das frisch bereitete Dibromcarvenon wurde mit einer Lösung von 14.6 g Ätzkali in 730 cc. Wasser zwei Tage auf

1) Hallstein, Dissertation Göttingen 1913, S. 40.

der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf war der größte Teil des Dibromids in Lösung gegangen. Eine kleine Menge farblosen Öls schied sich unten ab. Diese wurde abgelassen und die beiden Teile getrennt untersucht.

Behandlung der Schüttelflüssigkeit.

Ein kleiner Teil der klaren Lösung wurde angesäuert, wobei ein weißliches Öl ausfiel, welches den charakteristischen Geruch des Carvacrols besaß. Der Hauptteil der Schüttelflüssigkeit wurde dann durch ein nasses Filter filtriert und schnell mit wenig Äther durchgeschüttelt, um alles, was nicht in Verbindung mit Alkali war, zu entfernen. Das Durchschütteln mit Äther wurde möglichst abgekürzt, wegen der Gefahr, auch Carvacrol dabei auszuschütteln, was durch hydrolytische Spaltung des Kaliumsalzes bewirkt werden könnte. Die Lösung wurde dann mit verdünnter H_2SO_4 unter Abkühlung angesäuert und das so gewonnene Öl mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde über geschm. Na_2SO_4 getrocknet, der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl dann unter vermindertem Druck destilliert.

Siedepunkt: 120—125° bei 15 mm.

Außer dem charakteristischen Phenolgeruch besaß das Öl folgende Eigentümlichkeiten des Carvacrols:

1) Löslich in Alkalilauge und wiederausfällbar auf Zusatz von verdünnter H_2SO_4.

2) Mit Alkohol und Ferrichlorid erhielt man eine grüne Färbung.

Bei der weiteren Untersuchung des Öls erwies es sich als bromhaltig; dies war aber nur in kleiner Menge vorhanden und wurde durch kurzes Erhitzen mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge entfernt. Nach Ansäuerung der abgekühlten Lösung mit verdünnter H_2SO_4 unterwarf man sie

einer Wasserdampfdestillation und nahm das überdestillierte Öl mit Äther auf. Die ätherische Lösung wurde mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet und der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde unter vermindertem Druck destilliert.

Siedepunkt bei 30 mm.: 130°.

Siedepunkt bei gewöhnlicher Temperatur: etwa 235°. Diese Werte stimmen mit denen des Carvacrol überein.

Analyse.

0,1334 g Substanz gaben 0,1138 g H_2O und 0,3920 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O$:	Gefunden:
C = 80,00%	C = 80,14%
H = 9,33%	H = 9,47%

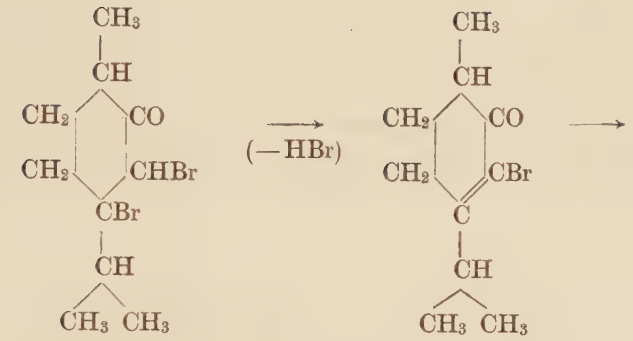
Behandlung des öligen Rückstandes nach dem Schütteln des Carvenondibromids mit 2%iger Kalilauge.

In diesem Teil war noch viel Brom enthalten; es schien wahrscheinlich, daß es aus einem Zwischenprodukt, einem Monobromketon, bestand, welches durch die Entfernung von nur einem Bromatom aus dem Dibromcarvenon gebildet war. Das Öl wurde in Äther gelöst und mit geschm. Glaubersalz getrocknet.

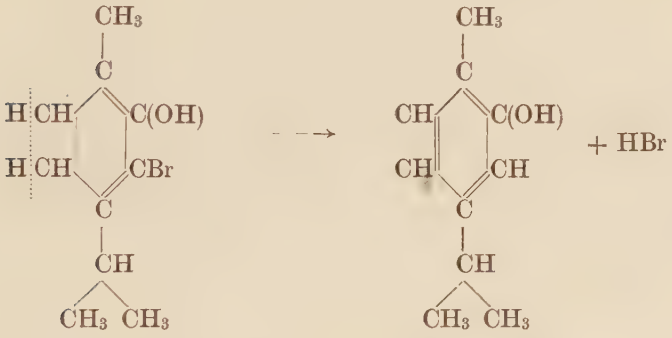
Überführung des Monobromketons in Carvacrol.

a) Durch bloßes Erhitzen:

Nach Verdampfung des Äthers versuchte man das zurückgebliebene Öl zu reinigen (zur Bestimmung des Broms) durch Destillation unter stark vermindertem Druck. Beim Erwärmen wurde jedoch das Öl sogleich dunkel, entwickelte reichlich HBr, und eine Flüssigkeit destillierte über, deren Siedepunkt bei 105—110° bei 3 mm. Druck lag. Nun machte es keine Schwierigkeit, das Destillat als Carvacrol zu erkennen. Der Verlauf der Reaktion läßt sich nach folgendem Schema darstellen:



Dibromcarvenon. Monobromketon.



Enolform. Carvacrol.

Diese Umlagerung ist interessant; es könnte scheinen, als ob die Entfernung des Broms aus dem Monobromketon durch innere Reduktion bewirkt wird, indem zwei Wasserstoffatome unter dem Einfluß der Hitze aus den Methylengruppen in Stellungen 5 und 6 des Kernes frei werden und auf die $\equiv$CBr-gruppe bromentziehend und reduzierend wirken.

b) Durch Behandlung mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge.

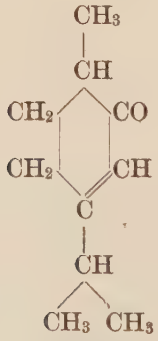
3 g des Monobromketons wurden mit Zinkstaub und verdünnter Natronlauge vier Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt, abgekühlt und danach angesäuert. Hierauf fiel ein Öl

aus, welches mit Wasserdampf überdestilliert wurde. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert und ließ sich als Carvacrol erkennen. Seine Bildung wird leicht durch die Eliminierung des HBr erklärt:

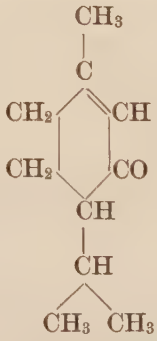
$$C_{10}H_{15}BrO = C_{10}H_{14}O + HBr.$$

Vergleich dieser Resultate mit denen bei der Einwirkung von 2%iger Kalilauge auf Dibrom-Δ^1-Menthenon [1]).

Es ist an dieser Stelle interessant, die Analogien mit und die Unterschiede von den Resultaten festzustellen, die von Wallach und Hallstein mit Δ^1-Menthenon erzielt wurden. Ein Vergleich der Struktur des Letzteren mit der des Carvenons könnte eine Ähnlichkeit in den Wirkungen von Alkali auf die beiden Dibromverbindungen erwarten lassen:



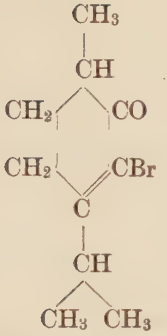
Carvenon.



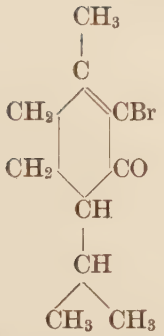
Δ^1-Menthenon.

Wenn das Dibrom Δ^1-Menthenon mit 2%iger Kalilauge geschüttelt wird, ist das Reaktionsprodukt ein Monobromketon von der Struktur:

1) Hallstein, Dissertation, Göttingen, 1913.



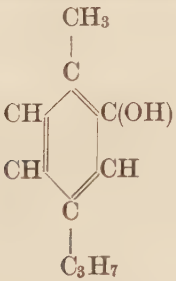
I



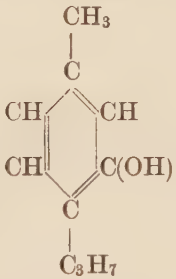
II

(aus Dibromcarvenon.) (aus Dibrom Δ^1-Menthenon.)

Die Tatsache, daß das Monobromketon II das Hauptprodukt der Reaktion ist, zeigt, daß es stabiler ist, als das Monobromketon I, welches sich während der Reaktion zum größten Teile in Carvacrol verwandelt hatte. Weitere Analogien zwischen den beiden Monobromketonen werden durch die Tatsache erläutert, daß das Monobromketon II, sowie das Monobromketon I, beim Erhitzen einer inneren Spaltung unter Bildung des entsprechenden Phenols unterliegt:



Carvacrol.



Thymol.

Der Unterschied zwischen den Stabilitäten der beiden Monobromverbindungen zeigt sich auch bei der Einwirkung von Permanganat. Wenn die Monobromverbindung, die durch Schütteln des Dibrom-Δ^1-Menthenons mit Alkalilauge erhalten wurde, mit 3 %iger Permanganatlösung oxydiert wurde, so

bildete sich eine feste Säure von der Formel $C_{10}H_{14}O_3$[1]). Unter denselben Bedingungen wird das Monobromketon aus Dibromcarvenon weitgehend oxydiert. 3 g des Monobromketons wurden mit einer Lösung von 4,1 g $KMnO_4$ in 136 c. c. Wasser, zu welcher ein wenig Natronlauge hinzugefügt wurde, geschüttelt. Das Gemisch wurde schnell grün, und bei dem Mischungsprozeß entstand ziemlich viel Wärme, sodaß es nötig war, das Ganze mit Eiswasser zu kühlen. In einigen Stunden war die Oxydation vollendet; die Lösung wurde hierauf vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert. Die klare Lösung wurde auf dem Wasserbad verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert, um Salze organischer Säuren zu entfernen. Der Alkohol wurde verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgelöst und mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert. Kohlensäure entwickelte sich dabei, und eine Fettsäure schied sich ab (Geruch wie Buttersäure). Auch entstand etwas feste Säure in sehr geringer Menge.

Kapitel III.

Über die Einwirkung von 2 %iger Kalilauge auf Dibrompulegon bei gewöhnlicher Temperatur.

Theoretischer Teil.

Pulegondibromid wurde nach den Angaben von Wallach[2]) dargestellt. Die Methode bestand darin, daß die berechnete Brommenge zu der in Eis abgekühlten Eisessiglösung gefügt wurde. Das ölige Bromid wurde mittels Eiswasser ausgefällt.

1) Hallstein, Dissertation Göttingen 1913.
2) Wallach, A. 289, 349.

1895 wurde von Wallach[1]) die Beobachtung gemacht, daß sich das Pulegondibromid beim Kochen mit überschüssiger, möglichst wasserfreier Natriummethylatlösung in eine cyclische Säure, die Pulegensäure, umwandelt. Bezüglich dieser Säure, die eine große Ähnlichkeit mit Campholensäure im Verhalten aufwies, konnte im Verfolg der Untersuchung festgestellt werden, daß bei ihrer Entstehung eine merkwürdige Atomverschiebung eintritt, indem eine Sechsringverbindung (Pulegondibromid) bei der Behandlung mit Natriummethylat sich in eine Fünfringverbindung (Pulegensäure) verwandelt.

Es lag die Vermutung nahe, daß beim Arbeiten bei Zimmertemperatur und bei Anwendung einer schwächeren basischen Verbindung, die vor allem nicht Halogenwasserstoff entziehend wirkt wie Natriummethylat, es doch möglich wäre, eine Aufspaltung des Benzolringes zu vermeiden. Die Reaktion könnte dann nach verschiedenen Richtungen verlaufen.

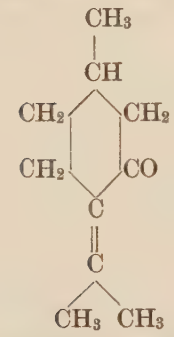
Erstens könnten die Bromatome gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht werden und sich somit ein gesättigtes Glykol bilden. Zweitens könnte gleichzeitig Wasserabspaltung erfolgen und ungesättigtes Oxyketon gebildet werden. Drittens könnte nur ein Bromwasserstoffmolekül entzogen und ein Monobromketon gebildet werden. Jedenfalls ist aber keine dieser Veränderungen eingetreten. Selbst unter den angegebenen Bedingungen bildete sich Pulegensäure. Daraus erhellt, daß der Kern im Pulegondibromid besonders leicht durch alkalische Reagenzien gespalten wird.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß, wenn auch im Pulegondibromid die Stellungen 5 und 6 durch unsubstituierte CH_2-Gruppen besetzt sind, doch kein Phenol gebildet wird. Dies rührt wahrscheinlich daher, daß die Doppelbindung in der Seitenkette steht (siehe die in der theoretischen

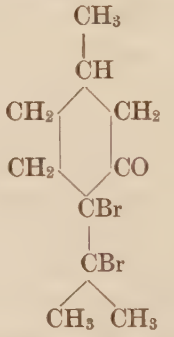
1) Wallach, A. 289, 350. Terpene und Campher, S. 390.

Einleitung besprochene Phenolregel) und Ringsprengung hier leichter erfolgt als bloße Bindungsverschiebung im bestehenden Ring.

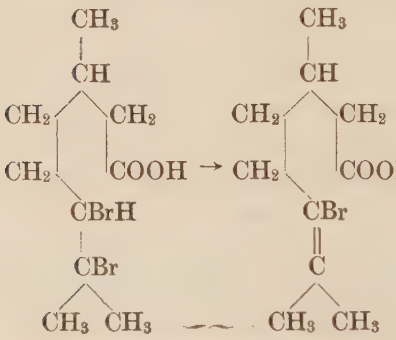
Die Bildung der Pulegensäure aus Pulegondibromid kann bekanntlich durch folgende Formelbilder dargestellt werden:



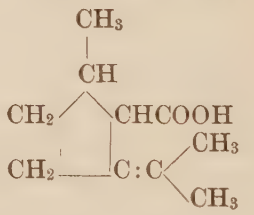
Pulegon $C_{10}H_{16}O$



Pulegondibromid $C_{10}H_{16}Br_2O$



Intermediäre Produkte



Pulegensäure, $C_{10}H_{16}O_2$

Experimenteller Teil.

Bromierung des Pulegons.

20 g Pulegon wurden in 100 cc Eisessig gelöst, und zu der gut gekühlten Lösung wurden tropfenweise und unter Umschütteln 6.8 cc. Brom (1 Molekül) hinzugefügt. Das

Brom wurde unter Entfärbung aufgenommen, wobei sich nur wenig HBr entwickelte. Beim Schütteln der Lösung mit Eiswasser setzte sich das Bromid als schweres, farbloses Öl ab. Letzteres wurde zur Entfernung der Essigsäure wiederholt mit Wasser und 2%iger Kalilauge ausgewaschen.

Verhalten des Pulegondibromids 2%iger Kalilauge gegenüber.

Das wie oben hergestellte Pulegondibromid wurde drei Tage auf der Schüttelmaschine mit einer Lösung von 22 g Ätzkali in 1100 cc. Wasser geschüttelt, worauf der größte Teil des Öls in Lösung gegangen war. Der geringe verbleibende Ölrest wurde in einem Trichter abgeschieden; ein Probeteil der klaren Lösung wurde mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, worauf ein farbloses Öl ausfiel. Der Hauptteil der Schüttelflüssigkeit wurde dann in folgender Weise behandelt: zuerst wurde sie, zwecks Entfernung des unveränderten Dibromids, ausgeäthert. Dann wurde verdünnte H_2SO_4 zugesetzt und das farblose Öl mit Äther ausgezogen. Nach Entwässerung der ätherischen Lösung durch geschm. Na_2SO_4 wurde der Äther abdestilliert, und es verblieb ein farbloses Öl. Mittelst der Kupferdrahtprobe wurde aber das Vorhandensein von noch etwas Brom nachgewiesen. Ein kleiner Teil des Öls wurde in trockenem Äther gelöst und trockenes Ammoniakgas in die Lösung geleitet, worauf sich ein weißes, krystallisiertes Ammoniumsalz bildete. Der ölige Rückstand war demzufolge sauren Charakters.

Die gesamte Ölmenge wurde nun zunächst in Ammoniumsalz verwandelt; letzteres krystallisierte in schönen Nadeln aus und enthielt kein Brom mehr. Eine mit etwas Pulegensäure vorgenommene Probe ergab ein ähnliches Ammoniumsalz. Es war somit wahrscheinlich, daß der ölige Rückstand aus Pulegensäure bestand, was durch die Ana-

lyse der freien Säure und des Silbersalzes seine Bestätigung fand.

Das Silbersalz wurde durch Auflösung von 2 g des Ammoniumsalzes in wenig Wasser und Zusatz einer Silbernitratlösung dargestellt. Der weiße, flockige Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, worauf er im Exsiccator getrocknet wurde. Das Salz wurde nur wenig vom Licht verändert.

Analyse des Silbersalzes.

I. 0,2510 g Substanz gaben 0,0981 g Ag.

II. 0,1954 g Substanz gaben 0,0986 g H_2O und 0,3099 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{15}O_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 39,23 %	Ag = 39,08 %
C = 43,64 „	C = 43,26 „
H = 5,47 „	H = 5,60 „

Die freie Säure wurde in folgender Weise aus dem Ammoniumsalze wiedergewonnen: Die wässerige Lösung des Ammoniumsalzes wurde mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und die freigewordene Säure mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde hierauf mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wies den Geruch der Pulegensäure auf und destillierte bei 153—156° unter 16 mm Druck über.

Analyse der freien Säure.

0,1258 g Substanz gaben 0,3290 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_2$:	Gefunden:
C = 71,42 %	C = 71,31 %
H = 9,52 „	H = 9,75 „

Kapitel IV.

Über die Einwirkung von 2%iger Kalilauge auf Carvotanacetondibromid bei gewöhnlicher Temperatur.

Theoretischer Teil.

Carvotanaceton $C_{10}H_{16}O$.

Die aktiven Modifikationen des Carvotanacetons entstehen durch Reduktion des Nitro-α-Phellandrens[1]). i-Carvotanaceton wurde zuerst von Wallach[2]) in den hochsiedenden Anteilen des Thujaöls aufgefunden und von ihm durch das Oxim, sowie durch die Schwefelwasserstoffverbindung, charakterisiert. Semmler[3]) erhielt es beim Erhitzen von Tanaceton (Thujon).

Bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Carvon wird Wasserstoff leicht an der dem Carbonyl benachbarten Doppelbindung addiert. Dabei bildet sich Dihydrocarvon, während die in der Seitenkette stehende Doppelbindung unter diesen Bedingungen nicht angegriffen wird. Dagegen hat Wallach[4]) gezeigt, daß man die Paalsche Methode zur Reduktion von Carvon zum Tetrahydrocarvon mit Vorteil benutzen kann. Könnte man also die Neigung des Wasserstoffs sich in α-β-Stellung zum CO zu addieren zurückdrängen, so schien es möglich, bei Anwendung der Paalschen Reduktionsmethode vom Carvon aus direkt zum Carvotanaceton zu gelangen.

Carvon

Dihydrocarvon

Carvotanaceton

1) Wallach, A. 336, 31 ff.
2) Wallach, A. 275, 183; 279, 385, 336, 38.
3) Semmler, B. 27, 895.
4) A. 381, 64.

Wie unten angeführt, gelang es Wallach durch gemäßigte Reduktion von Carvoxim unter bestimmten Bedingungen zum Carvotanaceton zu gelangen.

Vavon[1]) gibt an, bei Anwendung von Platinschwarz statt Palladium, eine stufenweise Reduktion des Carvons erzielt zu haben, die im ersten Schritt zu Carvotanaceton führen soll. Diese Angabe fand aber bei den von mir ausgeführten Versuchen über die Reduktion des Carvons bei Gegenwart von Platinschwarz keine Bestätigung. Eine methylalkoholische Lösung von Carvon wurde mit Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme wurde unterbrochen, als die 1 Mol. Carvon äquivalente Menge Wasserstoff (1 Mol. H_2 : 1 Mol. Keton) absorbiert war. Nach Abdestillieren des Methylalkohols wurde das zurückgebliebene Keton, bezw. sein Oxim und Semicarbazon, untersucht. Es ergab sich, daß man bei dieser partiellen Reduktion zu reinen Präparaten nicht kommen konnte. Man findet im Reaktionsprodukt ein Gemisch von Ketonen, und da diese ähnlich sieden, ist eine Trennung durch fraktionierte Destillation unmöglich. Ferner war es unmöglich, ein einheitliches Produkt durch mehrmaliges Umkrystallisieren des Oxims, bezw. des Semicarbazons, zu erhalten.

Wie schon oben erwähnt, ist Wallach[2]) kürzlich zu einer befriedigenderen Lösung des Problems gekommen. Er ging von der Annahme aus, daß die leichte Reduzierbarkeit der konjugierten Doppelbindung im Carvon dadurch geschwächt werden könnte, daß man die Carbonylgruppe in eine Oximgruppe überführte. Unter diesen Bedingungen schien es wahrscheinlich, die Doppelbindung in der Seitenkette lösen zu können und dadurch Carvotanaceton zu bekommen.

---

1) C. rend. 153, 68 (1911); Centralbl. 1911, II, 551.
2) A. 403, 73.

Wenn man Carvoxim in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von kolloidalem Palladium (nach Skita) in einer Wasserstoffatmosphäre schüttelt und die Wasserstoffaufnahme so reguliert, daß auf 1 Mol. Oxim 1 Mol. H_2 kommt, so erhält man nicht das Oxim des Dihydrocarvons, sondern ein bei 62—65° schmelzendes Oxim, das nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 66—67° schmilzt. Dieser Körper besteht aus Mischkrystallen von Carvotanacetonoxim und Carvoxim[1]). Basische Produkte (selbst Ammoniak) bilden sich auch bei der Reduktion. Wallach fand auch, daß die Konzentration der Carvonlösung und die Beschaffenheit des Katalysators eine wichtige Rolle bei dem Verlauf der Reduktion spielen. Es scheint, daß die Reduktion am leichtesten in der erwünschten Richtung verläuft, wenn man sie stark verlangsamt. Das erreicht man bei Anwendung von Palladiumchlorür (nach Skita) statt Palladium (nach Paal) und ferner, wenn man die Reduktion in verdünnter alkoholischer Lösung ausführt.

Zum Reinigen des so dargestellten Oxims wird es mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und dann in das Keton durch Zerlegung mit verdünnter H_2SO_4 übergeführt. Das entstandene Carvon wird durch die H_2SO_4 in Carvacrol übergeführt; letzteres wird dadurch entfernt, daß man das Carvotanaceton in das Semicarbazon überführt. Nach Umkrystallisieren des Semicarbazons wird es in üblicher Weise mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt und schließlich das Carvotanaceton durch Fraktionieren unter vermindertem Druck absolut gereinigt.

Bromierung des Carvotanacetons.

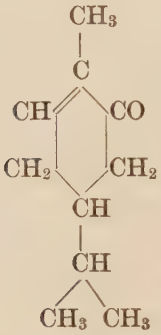
Das Carvotanaceton wurde in üblicher Weise in Eisessiglösung bromiert. Das Dibromid wurde nach Schütteln

1) Näheres über diese Mischkrystalle steht in A, 403, 83 (Wallach).

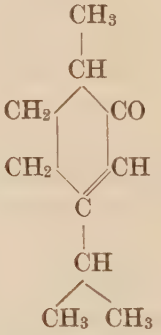
mit Eiswasser nicht fest; es entstand hingegen ein schweres, farbloses Öl, welches nach langem Stehen und Abkühlung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Einwirkung von Alkali auf Carvotanacetondibromid.

Man könnte die Struktur des Carvotanacetons mit der des Carvenons vergleichen und erwarten, daß Alkali ähnlich auf Carvotanacetondibromid wie auf Carvenondibromid einwirken würde.



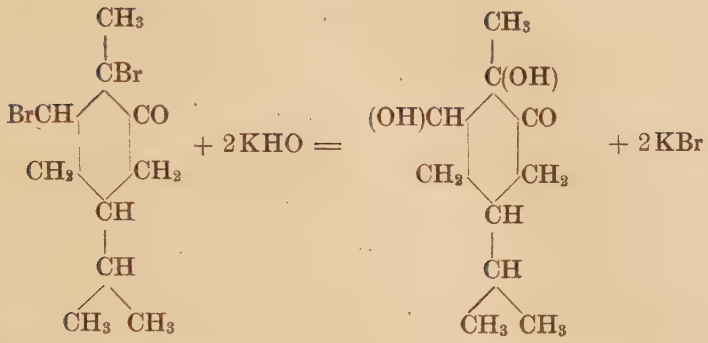
Carvotanaceton



Carvenon.

Die Stellung der Doppelbindung zur Carbonylgruppe und zu den Substituenten hat augenscheinlich doch einen wichtigen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion. Beim Dibromcarvenon erhält man Carvacrol[1]), wie aus der Regel über die Bildung von Phenolen durch diese Reaktion[2]) ohne weiteres hervorgehen muß. Dibromcarvotanaceton reagiert andererseits in völlig normaler Weise; die beiden Bromatome werden gegen Hydroxylgruppen unter Bildung einer krystallinischen Dioxyverbindung von folgender Konstitution ausgetauscht:

1) S. 35.
2) S. 9.



Carvotanacetondibromid Dioxycarvotanaceton.

Die Erscheinung, daß Carvotanacetondibromid bei dieser Reaktion kein Carvacrol bildet, ist eine Bestätigung der in der theoretischen Einleitung besprochenen Regel, da die Stellung 6 im Benzolkern nicht von einer einfachen Methylengruppe besetzt ist.

Experimenteller Teil.

A. Darstellung des Carvotanacetons.

1) Versuch Carvotanaceton durch direkte Reduktion von Carvon bei Gegenwart von Platinschwarz darzustellen.

Darstellung des Platinschwarzes.

Das Platinschwarz wurde nach den Angaben von Loew[1]) und Willstätter[2]) dargestellt. 2 g $PtCl_4$ wurden in wenig Wasser gelöst und dann mit 4 ccm einer 40%igen Formaldehydlösung vermischt. Zu dieser Lösung wurde unter Kühlung eine Lösung von 2 g Ätznatron in 5 ccm Wasser gegeben. Der größte Teil fiel sofort als Metall aus. Die alkalische Flüssigkeit wurde hierauf eine Viertelstunde lang auf 50° erwärmt und dann das Platinmohr mit destilliertem

1) B. 23, 289 (1890). 2) B. 1912, 1492.

Wasser solange gewaschen, bis die Chlorreaktion verschwand. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

Vollständige Reduktion des Carvons bei Gegenwart von Platinschwarz.

10 g Carvon wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und in einer Wasserstoffatmosphäre mit 0,7 g Platinschwarz geschüttelt. Der Wasserstoff wurde sehr schnell absorbiert, und schon nach wenigen Stunden war die Reaktion vollkommen beendet.

Nachdem der Methylalkohol auf dem Wasserbad abdestilliert war, wurde das hinterbliebene Keton mit Wasserdampf übergetrieben. Einer 1 %igen Permanganatlösung gegenüber verhielt sich das Keton als vollkommen gesättigt. Es gab ein Semicarbazon, welches bei 187—188° schmolz. Schmelzpunkt des Tetrahydrocarvonsemicarbazons: 188°). Die Reduktion des Carvons war also glatt bis zum Tetrahydrocarvon verlaufen.

Addition von nur einem Molekül Wasserstoff an Carvon bei Gegenwart von Platinschwarz.

Die Reduktion wurde nun mit einer methylalkoholischen Lösung von 10 g Carvon wiederholt. Bei diesem Versuch wurde jedoch die Operation unterbrochen, sobald das Carvon eine Molekül Wasserstoff aufgenommen hatte (auf 10 g Carvon kommen etwa 1500 ccm Wasserstoff). Die nötige Menge Wasserstoff wurde in etwa 90 Minuten aufgenommen. Nachdem der Methylalkohol auf dem Wasserbad abdestilliert war, wurde das Keton mit Wasserdampf überdestilliert und mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Das erhaltene Semicarbazon wurde mehrere Male aus Alkohol um-

krystallisiert, bestand aber augenscheinlich aus einem Gemisch, da man keinen festen Schmelzpunkt bekommen konnte. Das Keton wurde nun regeneriert, und zwar wurde das Semicarbazon mit einer gleichen Menge Oxalsäure innig verrieben und durch Wasserdampfdestillation das Keton wieder gewonnen. Dieses wurde dann durch Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Kalilauge ins Oxim übergeführt. Das Oxim war, wie auch das Semicarbazon, keine einheitliche Substanz, denn nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt ganz unscharf. Folgende Tabelle gibt die Schmelzpunkte des erhaltenen Semicarbazons und Oxims, verglichen mit denen des Carvons, Dihydrocarvons und Carvotanacetons an:

Schmelzpunkt des Semicarbazons nach 4maligem Umkrystallisieren:	165—169°
Schmelzpunkt des Carvonsemicarbazons:	160°
„ „ Dihydrocarvonsemicarbazons:	188°
„ „ Carvotanacetonsemicarbazons:	173°
„ „ Oxims nach 4maligem Umkrystallisieren:	79—85°
Schmelzpunkt des Carvonoxims:	72°
„ „ Dihydrocarvoxims:	89°
„ „ Carvotanacetonoxims:	76°

Es ist leicht aus obiger Tabelle zu sehen, daß das Produkt aus dem unvollständig reducierten Carvon nicht einheitlich war, sondern aus einem Gemisch von verschiedenen Ketonen besteht. Außerdem ist dargetan, daß es schwer möglich ist, durch fraktionierte Krystallisation des Semicarbazons oder Oxims ein reines Produkt aus dem partiell reducierten Carvon zu erhalten.

2) Darstellung des Carvotanacetons durch partielle Reduktion des Carvoxims.

Darstellung des Carvoxims:

Carvoxim wurde nach den Angaben von Wallach[1]) dargestellt. 50 g Carvon wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm Wasser gemischt. Hierzu wurde eine heiße Lösung von 50 g Ätzkali in 50 ccm Wasser langsam und unter Umschütteln gegeben. Das Gemisch wurde abgekühlt und auf Eiswasser gegossen, wobei das Carvoxim in krystallinischer Form ausfiel. Das so erhaltene Oxim schmolz unscharf bei 70°; das rohe Produkt ließ sich aber ganz leicht nach der Skita'schen Methode reducieren.

Reduktion des Carvoxims. 0,1 g Palladiumchlorür wurden in 70 ccm Wasser gelöst, hierzu 3 ccm einer 1 %igen Gummiarabicumlösung gegeben und das Ganze in eine Reduktionsente gebracht. Nachdem das Palladium mit Wasserstoff vollkommen gesättigt war, fügte man zu der Flüssigkeit eine Lösung von 10 g Carvoxim in 200 ccm Methylalkohol. Die Wasserstoffaufnahme verlief sehr schnell, und in etwa 90 Minuten wurden ungefähr 1450 ccm Wasserstoff absorbiert, was 1 Mol. H_2 entspricht. Die Reduktion wurde hierauf unterbrochen, die alkoholische Lösung abfiltriert und der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert, wobei viel Ammoniak mit überging. Aus dem öligen Rückstand schied sich nach kurzem Stehenlassen eine Krystallmasse aus. Zur Entfernung des nebenbei entstandenen öligen Carvacrylamins wurden die Krystalle mit wenig verdünntem Alkohol gewaschen, abfiltriert und dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Das Oxim bildete schöne Prismen vom Schmelzpunkt 61—63°.

Zerlegung des Oxims. Das Oxim wurde auf dem

1) A. 275, 118.

gewöhnlichen Wege mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt. Die Spaltung ging glatt; das entstandene Keton wurde mit Wasserdampf übergeblasen.

Semicarbazon des regenerierten Ketons. Zur weiteren Reinigung des Ketons, und um jegliches Oxim zu entfernen, wurde es in das Semicarbazon übergeführt. 30 g Keton wurde in Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von Semicarbazidchlorhydrat (30 g in 30 ccm Wasser gelöst) und Natriumacetat (30 g in 30 ccm Wasser) versetzt. Die sich sehr bald ausscheidenden Krystalle wurden abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren schmolz das erhaltene Semicarbazon bei 171—172°.

Carvotanaceton aus dem Semicarbazon. Das Keton wurde durch Zerlegung des Semicarbazons mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 4) wiedergewonnen. Es wurde mit Wasserdampf überdestilliert, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Keton unter vermindertem Druck fraktioniert.

Siedepunkt: etwa 118° bei 15 mm.

B. Bromierung des Carvotanacetons.

20 g Carvotanaceton wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und zu der in Eis gekühlten Lösung tropfenweise 6,8 ccm Brom unter Umschütteln hinzugefügt. Das Brom wurde unter Entfärbung aufgenommen. Hierauf wurde die Lösung mit Eiswasser ausgeschüttelt. Ein schweres, farbloses Öl fiel aus, welches mit Wasser und wenig 2%iger Kalilauge zur Entfernung der Essigsäure gewaschen wurde. Ein Teil davon wurde in der Kälte mehrere Tage hindurch aufbewahrt, konnte aber nicht krystallinisch erhalten werden.

Verhalten des Carvotanacetondibromids 2 %igem wässerigem Kali gegenüber.

Das obige Carvotanacetondibromid wurde auf der Schüttelmaschine mit einer Lösung von 22 g Ätzkali in 1100 ccm Wasser (3 Mol. KHO) vier Tage geschüttelt. Hierauf war das ölige Bromid fast vollständig in Lösung gegangen. Diese wurde durch ein feuchtes Filter filtriert, um Spuren von Öl zurückzuhalten, die klare Lösung angesäuert und mit Äther dreimal durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit geschm. Pottasche getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand war ein dickflüssiges Öl, das folgende Eigenschaften zeigte. Es war unlöslich in Wasser. Am Kupferdraht erwies es sich als etwas bromhaltig. Man erhielt leicht aus demselben ein krystallinisches Semicarbazon.

Fraktionierung des Öls. Das Öl wurde jetzt unter stark vermindertem Druck destilliert. Es ging zwischen 220—240° bei 3 mm Druck über. Der kleine Rückstand im Kolben bestand aus unverändertem Carvotanacetondibromid. Der hohe Siedepunkt des Öls ließ Anwesenheit einer gesättigten Dioxyverbindung vermuten, zumal da nach einigen Stunden Stehens sich kleine Krystallnädelchen in dem Öl abschieden. Diese wurden vom anhaftenden Öl durch Aufbewahren auf einem Tonteller im Vakuumexsiccator befreit. Die alkoholische Lösung der Krystalle erwies sich gegen 1 %ige Permanganatlösung als ganz gesättigt. Sie waren vollkommen bromfrei, und schmolzen nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 183—185°. Die gereinigte Krystallmenge reichte für eine Analyse nicht aus.

Das Öl konnte durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck nicht ganz bromfrei erhalten werden. Es gab leicht ein Semicarbazon und Oxim; beide Körper waren bromfrei und leicht durch Umkrystallisieren rein zu erhalten.

Semicarbazon. 4 g des Öls wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 4 g Semicarbazidchlorhydrat und 4 g Natriumacetat, in wenig Wssser gelöst, versetzt. Das Semicarbazon fiel sofort als weißer, krystallinischer Körper aus. Es wurde abfiltriert und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildete schöne Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 158—159°.

Analyse:

0,1717 g Semicarbazon gaben 0,3413 g CO_2 und 0,1300 g H_2O.

Berechnet für Semicarbazon von $C_{10}H_{18}O_3$ ($C_{11}H_{21}O_3N_3$)	gefunden
C = 54,32 %	C = 54,27 %
H = 8,64 „	H = 8,41 „

Oxim. 3 g des Öls wurden in Methylalkohol gelöst und zu der heißen Lösung eine Lösung von 3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3 g Ätzkali in wenig Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann auf Eis gegossen. Ein Öl schied sich hierbei nicht ab. Zu der gekühlten alkalischen Lösung wurde sorgfältig etwas wenig verdünnte Essigsäure gegeben, wobei das Oxim sich in krystallinischer Form ausschied. Es war sehr löslich in Alkohol, konnte jedoch aus verdünntem Alkohol krystallinisch in Form von schönen, langen Nadeln erhalten werden. Nach dreimaligem Umkrystallisieren schmolzen die Krystalle bei 59—60°.

Analyse:

0,1339 g Substanz gaben 0,2918 g CO_2 und 0,1144 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2$: NOH	gefunden
C = 59,70 %	C = 59,42 %
H = 9,45 „	H = 9,49 „

Die aus Carvotanacetondibromid mit Kali erhaltene flüssige Verbindung hat also die Formel $C_{10}H_{18}O_3$.

Kapitel V.

Über die Einwirkung von 2%iger Kalilauge auf Dibrom-Δ^1-Monomethyl-1-cyclohexenon-3 bei gewöhnlicher Temperatur.

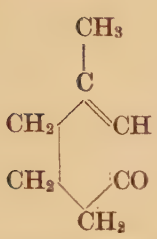
Theoretischer Teil.

Δ^1-Monomethylcyclohexenon ist von Knoevenagel[1]) dargestellt und hinsichtlich seiner Eigenschaften untersucht worden. Wird es in Eisessiglösung bromiert, so bildet es eine ölige, farblose Dibromverbindung, die sehr unstabil ist, denn sie zersetzt sich schon bei Zimmertemperatur langsam unter Bromwasserstoffabspaltung und geht in ein Phenol, das m-Kresol, über. Diese Umwandlung wird durch Erwärmung der Eisessiglösung gefördert.

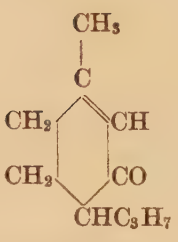
Es war zu versuchen durch die Einwirkung von 2%iger Kalilauge ein anderes Resultat zu erzielen. Es waren zwei Möglichkeiten gegeben: nämlich die Bildung eines Ketoglykols durch direkten Ersatz der Bromatome durch Hydroxylgruppen, oder die Bildung eines ungesättigten Monoxyketons in Folge weiterer Wasserabspaltung.

Aber auch bei diesen Versuchen erfolgte die Umwandlung wesentlich nach der in der theoretischen Einleitung zu dieser Arbeit besprochenen Regel, wonach die Phenolbildung durch die Anwesenheit der Bromatome im Kern und einfachen Methylengruppen in den Stellungen 5 und 6 begünstigt wird. Die Struktur des Methylhexenons ist in dieser Hinsicht analog derjenigen des Carvenons und Δ^1-Menthenons.

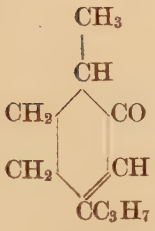
1) A. 281, 94; 323, 138.



Mono-methylcyclohexenon-3.

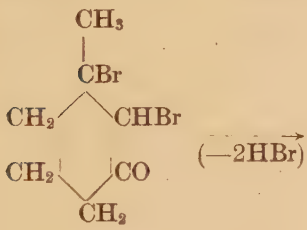


Δ^1-Menthenon.

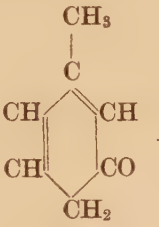


Carvenon.

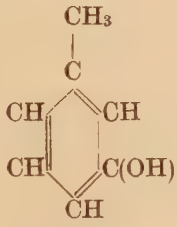
Da aus letzteren Carvacrol, resp Thymol entsteht, ist es erklärlich, daß Methylhexenon m-Kresol liefert. Die Umlagerung kann so dargestellt werden:



Dibrommethylhexenon.



Intermediäre Ketoform.



m-Kresol.

Es ist interessant zu bemerken, daß als Zwischenprodukt keine Monobromverbindung hier isoliert werden konnte, wie es bei Menthenon und Carvenon der Fall ist. Die Stabilität von Monobromverbindungen muß in jenen Fällen durch die Anwesenheit der Isopropylgruppe in Stellung 4 bedingt sein.

Experimenteller Teil.

Bromierung des Δ^1-Mono-methyl-1-cyclohexenons-3.

Das Keton wurde in Eisessig gelöst. Zu der in Eis gekühlten Lösung wurde tropfenweise die berechnete Menge Brom (1 Molekül) zugesetzt, worauf die Aufnahme unter Entfärbung und Entwicklung von etwas HBr stattfand. Das Dibromid wurde sogleich durch Schütteln mit Eiswasser aus

der Lösung gefällt und erwies sich als ein schweres, farbloses Öl, das bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von HBr sich zersetzte.

Verhalten des Dibromids gegenüber 2 %iger Kalilauge.

Das entstandene Bromid wurde in einer Flasche auf der Schüttelmaschine mit einer 2 %igen, (3 Mol. KOH enthaltenden) Ätzkalilösung geschüttelt. Nach einigen Stunden war die Lösung braun geworden und das Dibromid vollständig in Lösung gegangen. Die Schüttelflüssigkeit wurde erst ausgeäthert und sodann mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, worauf ein weißliches, stark nach Phenol riechendes Öl ausfiel. Dieses wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet und der Äther abgedampft, worauf als Rückstand ein Phenol verblieb, das durch Überführung in sein Tribromid als m-Kresol indentifiziert wurde.

Das Phenol wurde mit Bromwasser geschüttelt. Das entstandene feste Produkt bestand aus farblosen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren bei 81—82° schmolzen.

Kapitel VI.

Über die Einwirkung von 2 %iger Kalilauge auf Dibromcyclohexan bei gewöhnlicher Temperatur.

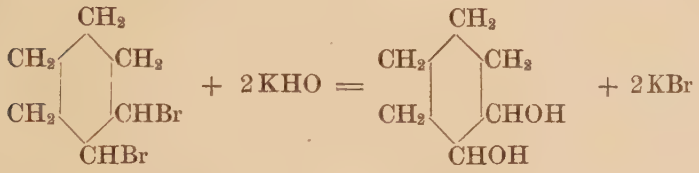
Theoretischer Teil.

Dibromcyclohexan wurde zuerst von Baeyer[1]) als ein schweres Öl durch Bromierung von Cyclohexan in Cloroform-

1) Baeyer, A. 278, 108. 2) Markownikow, A. 302, 22.

lösung hergestellt. Etwas später stellte Markownikow[2]) durch die Oxydation des Cyclohexens mit Permanganat das krystallinische Dioxycyclohexan vom Schmelzpunkt 99—100° dar.

Folgende Versuche wurden in der Erwartung unternommen, zu letzterer Dioxyverbindung durch Ersatz der Bromatome in Dibromcyclohexan durch Hydroxylgruppen mit Hilfe verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur gelangen zu können. Die Reaktion sollte nach folgendem Schema verlaufen:



Dibromcyclohexan. Dioxycyclohexan.

Selbst bei der Anwendung von stärkerer Kalilauge (5 %iger und 10 %iger) ergab sich stets, daß nur eine ganz kleine Menge Dioxyverbindung enstand und daß bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptteil der Dibromverbindung nicht angegriffen wurde.

Experimenteller Teil.

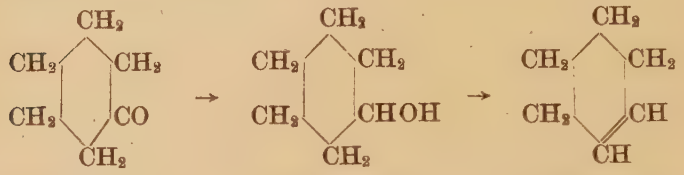
Darstellung und Bromierung des Cyclohexens.

Cyclohexanon diente als Ausgangsmaterial. Dies wurde nach den Angaben von Markownikow[1]) zu Cyclohexanol reduziert. Siedepunkt 160—162°.

Das Cyclohexanol wurde in den ungesättigten Kohlenwasserstoff nach folgender Methode übergeführt: 10 g wurden mit wenig geschm. Chlorzink etwa eine halbe Stunde über kleiner Flamme erhitzt Dann wurde das entstandene Öl mit

1) Markownikow, A. 302, 20.

Wasserdampf übergetrieben, im Scheidetrichter abgehoben und mit geschm. Pottasche getrocknet. Es wurde schließlich über wenig Natrium destilliert und siedete bei 84°. Ausbeute an Cyclohexen: 7,5 g.



Cyclohexanon. Cyclohexanol. Cyclohexen.

7 g Cyclohexen wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und zu der gekühlten Lösung tropfenweise 3 ccm Brom (1 Mol.) gegeben, wobei sich ein wenig HBr entwickelte. Das Dibromid fiel als ein schweres, farbloses Öl beim Schütteln mit Eiswasser aus. Es wurde von der Essigsäure durch Ausschütteln mit wenig 2 %iger Kalilauge befreit.

Verhalten des Dibromcyclohexans 2 %iger Kalilauge gegenüber.

Das Dibromcyclohexan wurde mit einer Lösung von 7 g KHO in 350 ccm Wasser (3 Mol. KHO) zehn Tage lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf schien das Öl sich nicht verändert zu haben. KBr war nur in sehr geringer Menge in der klaren Lösung vorhanden. Die Schüttelflüssigkeit wurde mit Wasserdampf behandelt, um Kohlenwasserstoff, der etwa entstanden sein konnte, zu isolieren. Es wurde nichts gefunden.

Die in dem Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde abgekühlt und mit Chloroform durchgeschüttelt. Nachdem der Chloroformauszug mit geschm. Na_2SO_4 getrocknet und das Chloroform wieder abdestilliert war, wurde das zurückgebliebene Öl unter vermindertem Druck destilliert. Es ging bei 86°

unter 3 mm Druck als ein farbloses Öl über. Es enthielt Brom und erwies sich einer 1 %igen Permanganatlösung gegenüber als vollkommen gesättigt. Die Analyse ergab, daß hier das unveränderte Dibromid vorlag.

0,2146 g Substanz gab 0,3347 g AgBr.

Berechnet für $C_6H_{10}Br_2$	gefunden
Br = 66,11 %	Br = 66,22 %

Nach dem Abdestillieren des unveränderten Bromids unter vermindertem Druck blieb in dem Kolben eine kleine Menge eines gefärbten, hochsiedenden Öls zurück, welches beim Abkühlen fest wurde. Dies Produkt wurde mit wenig Alkohol aufgenommen, dann durch Erwärmen mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abfiltrieren krystallisierte die Substanz aus dem Alkohol in Form von schönen Nadeln. Sie erwies sich am Kupferdraht als bromfrei und schmolz bei 98—100 °. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des Dioxycyclohexans überein.

Der Versuch wurde jetzt unter Anwendung von 5- und 10 %igem, wässerigem Kali wiederholt in der Hoffnung, die Ausbeute an Glykol dadurch zu verbessern. Jedoch war in beiden Fällen nicht genug reine Substanz für eine Analyse zu erhalten.

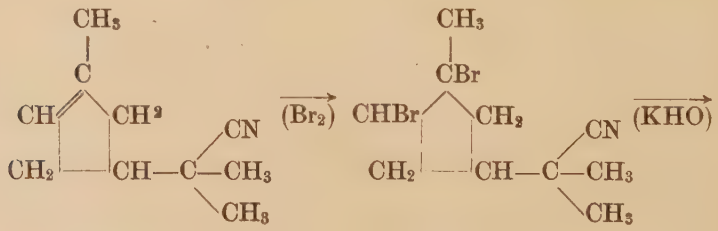
Kapitel VII.

Über die Einwirkung von 2%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur auf die Dibromide des α-Fenchonitrils und des α-Fencholensäureamids.

Theoretischer Teil.

Bei der Oxydation von α-Fenchonitril[1]) mit Kaliumpermanganat erhält man neben nicht erstarrenden Anteilen ein festes Dioxydihydrofenchonitril, $C_{10}H_{15}(OH)_2N$ vom Schmelzpunkt 86°. Dieser Körper ist in Äther schwer löslich und scheidet sich daraus in Form von Krystallprismen ab. Er gibt beim Kochen mit Säuren ein Ketonitril vom Schmelzpunkt 56—58° und verseift sich mit Alkali zu einer Dioxysäure vom Schmelzpunkt 111°.

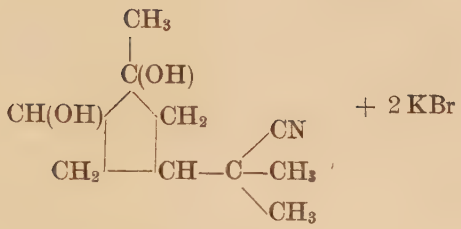
Folgende Versuche wurden in der Hoffnung ausgeführt, zu demselben krystallisierten Dioxynitril aus dem Dibrom-α-Fenchonitril mittels 2%iger Kalilauge in der Kälte gelangen zu können. Die Reaktion sollte nach folgendem Schema verlaufen:



α-Fenchonitril[2]). Dibrom-α-Fenchonitril.

1) Wallach, Terpene und Campher, S. 554.
Wienhaus, Dissertation Göttingen 1907.

2) Pohle, Diss. Göttingen 1912.



Dioxydihydrofenchonitril.

Das Resultat des Versuches entsprach jedoch der gehegten Erwartung nicht. Bei der Behandlung von α-Fenchonitrildibromid mit 2 %igem wässerigem Kali entstand statt des erwarteten gesättigten Dioxynitrils unter BrH-Abspaltung ein ungesättigtes Oxynitril.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des α-Fenchonitrils diente Fenchonoxim als Ausgangsmaterial.

Darstellung des Fenchonoxims, $C_{10}H_{16}NOH$[1]): 50 g Fenchon wurden in 200 ccm absoluten Alkohol gelöst und zu der warmen Flüssigkeit heiße Lösungen von 50 g Hydroxylaminchlorhydrat in 50 ccm Wasser und 25 g Ätzkali in 25 ccm Wasser unter Umschütteln gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde von dem sich sofort abscheidenden Chlorkalium abfiltriert und mehrere Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Der Hauptteil des Oxims schied sich beim Abkühlen in krystallinischer Form ab. Durch Zusatz von Wasser zu dem Filtrat schied sich das übrige Oxim aus. Nach dieser Methode wird das Fenchonoxim in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten. Zur Verarbeitung auf Nitril bedarf es keiner Umkrystallisation.

---

1) Pohle, Diss. Göttingen 1912.

Darstellung des α-Fenchonitrils $C_9H_{15}CN$[1]). 50 g Oxim wurden mit verdünnter Schwefelsäure (10 ccm H_2SO_4 : 250 ccm Wasser) am Rückflußkühler etwa eine Stunde gekocht. Das Oxim ging zuerst in Lösung, und beim stärkeren Erhitzen schied sich das ölige Nitril ab. Mit Wasserdampf ging es als farbloses (manchmal schwach gelb-gefärbtes), auf Wasser schwimmendes Öl über. Es wurde im Scheidetrichter abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es siedete bei etwa 217—222°.

Das wie oben hergestellte Produkt ist bekanntlich nicht einheitlich; es besteht aus einem Gemisch von α-Fenchonitril und wenig β-Fenchonitril, von denen letzteres leichter verseifbar ist. Um reines α-Fenchonitril zu erhalten[2]), wurde daher 40 g des Nitrilgemisches mit einer Lösung von 14 g gepulvertem Ätzkali in 60 ccm 90%igem Alkohol auf dem Wasserbad 7 Stunden gekocht und darauf Wasserdampf hindurchgeleitet. Zuerst ging Alkohol und dann unverseiftes Nitril über. Sobald kein Nitril mehr überdestillierte, wurde die Destillation unterbrochen. Mit dem im Scheidetrichter abgehobenen Nitril wurde der Verseifungsprozess noch einmal wiederholt. Das zuletzt unverseift zurückgewonnene Öl war reines α-Fenchonitril. Es wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und dann rektifiziert. Siedepunkt: 222—223°.

Gewinnung der β-Fencholensäure und des α-Fencholensäureamids.

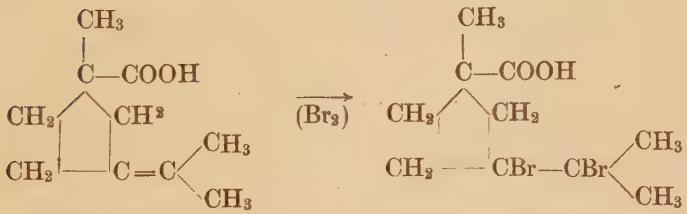
Beim Abkühlen der nach der Wasserdampfdestillation hinterbliebenen Flüssigkeit schieden sich Krystalle ab, die aus α-Fencholensäureamid (das durch partielles Verseifen des

1) Wienhaus, Diss. Göttingen 1907.
2) Pohle, Diss. Göttingen 1912.

α-Nitrils entstanden war) bestanden. Nach Abfiltrieren, Abpressen auf Ton und mehrmaligem Umkrystallieren aus Alkohol zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 113°. (Das Dibromid des Amids wurde später untersucht.)

Die nach Filtrieren erhaltene Flüssigkeit wurde unter Kühlung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, worauf durch Verseifen des β-Fenchonitrils entstandene β-Fencholensäure in geringer Menge ausfiel. Diese wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknet und dann Ammoniak eingeleitet. Das entstandene Ammoniumsalz wurde in wenig Wasser gelöst und die β-Fencholensäure mit verdünnter H_2SO_4 daraus regeneriert. Nach Abpressen auf Ton und zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schmolzen die Krystalle bei 69—70°.

Darstellung der Dibrom-β-Fencholensäure:



β-Fencholensäure [1]). Dibrom-β-Fencholensäure.

Die so erhaltene kleine Menge β-Fencholensäure wurde in Chloroform gelöst und zu der Lösung unter Eiskühlung ein paar Tropfen Brom zugefügt, bis die Flüssigkeit sich braun färbte. Beim Verdunsten des Chloroforms blieb eine etwas gefärbte Masse zurück, die, nach kurzem Stehen auf Ton und dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, schöne, lange Krystallnadeln bildete. Diese erwiesen sich am Kupferdraht als bromhaltig und schmolzen bei 76—78°.

1) Nach Pohle, Diss. Göttingen 1912.

Bromierung des α-Fenchonitrils:

20 g α-Fenchonitril, in 120 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Eiskühlung und Umschütteln allmählich mit der für eine Äthylenbindung berechneten Menge Brom (7,1 ccm) versetzt. Das Brom wurde sofort unter Entfärbung und wenig Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Man fällte das Bromadditionsprodukt in einem Scheidetrichter durch Zusatz von Eiswasser aus, worauf es sich als ein schweres Öl abschied. Es wurde mit Wasser und dann noch mit wenig 2 %iger Kalilauge durchgeschüttelt, um es von Essigsäure und überschüssigem Brom zu befreien.

Verhalten des α-Fenchonitrildibromids 2 %iger wässeriger Kalilauge gegenüber.

Das nach dem eben beschriebenen Verfahren hergestellte α-Fenchonitrildibromid wurde in einer Flasche mit soviel 2 %iger wässeriger Kalilauge versetzt als nötig war, um die beiden Bromatome gegen Hydroxylgruppen auszutauschen (21 g KHO in 1050 ccm Wasser) und dann auf der Maschine geschüttelt. Nach fünf Tagen blieb ein schweres, farbloses Öl zurück, und die Schüttelflüssigkeit enthielt eine reichliche Menge Bromkalium, was ein Beweis war, daß der Austausch vom Brom aus dem Dibromid vor sich gegangen war. Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei kein Öl ausfiel. Dies zeigte, daß nichts von dem Nitril sich zu der entsprechenden Säure verseift hatte.

Die Schüttelflüssigkeit wurde dann in folgender Weise behandelt: Wasserdampf wurde hindurchgeleitet. Dabei ging eine Menge α-Fenchonitril, welches durch einfache Eliminierung der Bromatome zurückgebildet war, über. Der Rückstand im Destillierkolben wurde abgekühlt und dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und das

zurückbleibende, braune Öl im Vakuum destilliert. Es wurde in zwei Fraktionen getrennt:

Fraktion A. Sie bestand aus einem farblosen, ziemlich beweglichen Öl, das zwischen 80—110° bei 3 mm überdestillierte.

Fraktion B. Sie bestand aus einem braungefärbten, dickflüssigen Öl, das bei 3 mm höher als 110° unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung siedete. Dieses erwies sich als stark bromhaltig, und war aller Wahrscheinlichkeit nach unverändertes Dibrom α-Fenchonitril.

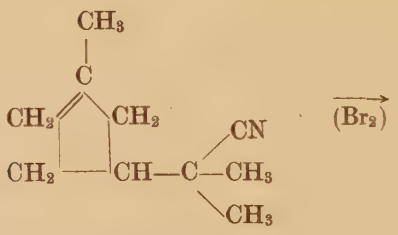
Fraktion A wurde noch zweimal fraktioniert, worauf man ein farbloses Öl vom konstanten Siedepunkt 81—83° bei 3 mm erhielt, Der neue Körper zeigte folgende Eigenschaften: Er unterschied sich von α-Fenchonitril dadurch, das er fast keinen Geruch besaß und nicht mit Wasserdampf flüchtig war. Beim Abkühlen wurde er nicht fest, selbst nach mehreren Wochen schied sich aus dem Öl kein krystallinisches Produkt ab. Dieses Verhalten, sowie sein verhältnismäßig niedriger Siedepunkt deuteten darauf hin, daß es mit dem von Wienhaus[1]) durch Oxdation des α-Fenchonitrils mit Permanganat hergestellten krystallisierten Dioxydihydrofenchonitril nicht identisch war. Ferner konnte es nicht die ölige Modifikation des Dioxydihydrofenchonitrils sein, da es sich 1 % iger Permanganatlösung gegenüber als stark ungesättigt erwies. Es war vollkommen bromfrei, besaß aber noch den Nitrilcharakter, da es Stickstoff enthielt und sich einigermaßen verseifen ließ.

Ein kleiner Teil des öligen Produkts wurde mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt, wobei kein Semicarbazon ausfiel, ein Zeichen, daß kein durch Wasserabspaltung aus einem intermediären Dioxynitril entstandenes Ketonitril gebildet war.

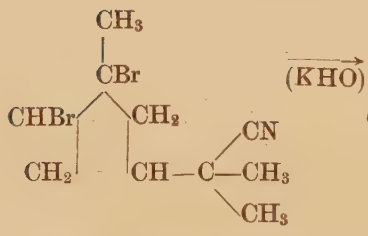
Eine hypothetische Erklärung des Reaktionsverlaufes ist

1) Wienhaus, Diss. Göttingen 1907.

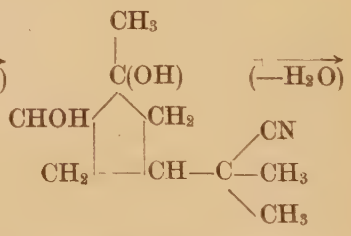
die, daß der neue Körper ein ungesättigtes Oxynitril vorstellt. Ein solches könnte durch Austausch der Bromatome gegen Hydroxylgruppen und darauffolgende Wasserabspaltung aus einem Dioxynitril entstanden sein. Ausgehend vom Fenchonitrilbromide, würde folgendes Schema den ganzen Reaktionsverlauf erklären.



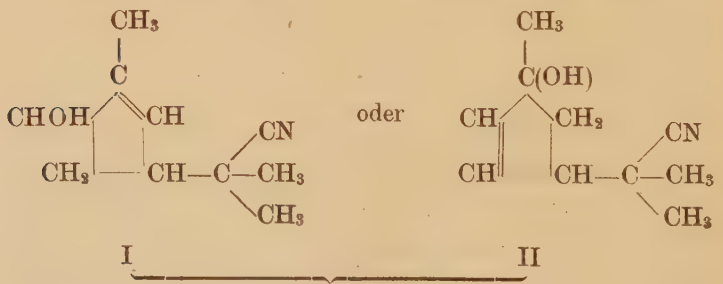
α-Fenchomitril [1]).



Fenchonitrildibromid.



Intermed. Dioxynitril.



Ungesättigtes Oxynitril.

1) Nach Pohle, Diss. Göttingen 1912.

Die Analyse des Körpers stimmte auch mit der Annahme, daß ein Monoxynitril vorlag, überein.

Analyse:

0,1103 g Substanz gaben 0,2958 g CO_2 und 0,0889 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{15}NO$	Gefunden
C = 72,75 %	C = 73,10 %
H = 9,09 %	H = 8,96 %

Oxydation des Oxynitrils.

5 g des Oxynitrils wurden mit der zur Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindung berechneten Menge von 3,5 g Kaliumpermanganat in 1 %iger Lösung oxydiert. In die Flasche wurde so viel Eis gegeben, daß die Temperatur bei 0° blieb. Die vom Manganschlamm abgesogene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad konzentriert, abgekühlt und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Trocknen der ätherischen Lösung mit geschmolzenem Glaubersalz und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein braungefärbtes, dickflüssiges Öl im Eikolben zurück, das im Vakuum destilliert wurde und bei etwa 135° unter 3 mm Druck als farbloses, geruchloses Öl überging. Es unterschied sich von dem Ausgangsmaterial dadurch, daß es ganz dickflüssig war. Jedoch wurde vergeblich versucht, den Körper in einer Kältemischung fest zu erhalten.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,1248 g Substanz gaben 0,2842 g CO_2 und 0,0999 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gefunden
C = 60,3 %	C = 62,1 %
H = 8,5 %	H = 8,9 %

Aus der Analyse ging hervor, daß der durch Oxydation erhaltene Körper wahrscheinlich aus dem erwarteten Trioxy-

nitril, neben wenig unoxydiertem Oxynitril bestand. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde dadurch wahrscheinlich, daß das Oxydationsprodukt sich einer 1 %igen Permanganatlösung gegenüber noch als schwach ungesättigt erwies. Die Reinigung des Trioxynitrils war wegen der geringen Substanzmenge, die vorlag, durch Fraktionieren des Produkts nicht zu erreichen. Ferner war die Trennung dadurch erschwert, daß beide Körper mit Wasserdampf nicht überdestillierbar waren.

Bei der Oxydation des Oxynitrils mit 1 %iger Permangatlösung fand auch eine teilweise Aufspaltung der vorhandenen Doppelbindung unter Bildung einer Säure statt. Die alkalische Lösung wurde nach Ausschütteln des vermeintlichen Trioxynitrils mittelst Äther mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei eine geringe Menge einer öligen Säure ausfiel. Diese erwies sich als noch stickstoffhaltig und war daher nicht durch Verseifung des Oxynitrils entstanden. Sie wurde als Säure durch Bildung eines Ammoniumsalzes festgestellt; die Ausbeute war jedoch für eine weitere Untersuchung zu gering.

Versuch zur Verseifung des Monoxynitrils.

1 g des Monoxynitrils wurde mit Natronlauge drei Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich dunkelrot und fast kein Ammoniak entwickelte sich dabei. Es blieb am Ende des Versuches ein dunkles Öl zurück, welches einen starken und charakteristischen Geruch besaß. Es unterschied sich von dem Oxynitril dadurch, daß es den schon erwähnten Geruch besaß und mit Wasserdampf leicht flüchtig war.

Dieser Körper ließ sich besser nach der unten beschriebenen Darstellungsweise (durch Einwirkung von Natrium und Methylalkohol, bezw. alkoholischem Kali) gewinnen. Die

nähere Beschreibung seines Verhaltens wird auch weiter unten gegeben werden.

Die nach der Wasserdampfdestillation hinterbliebene alkalische Flüssigkeit wurde abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, worauf nur wenig Öl ausfiel. Letzteres wurde als eine durch Verseifung enstandene Säure festgestellt.

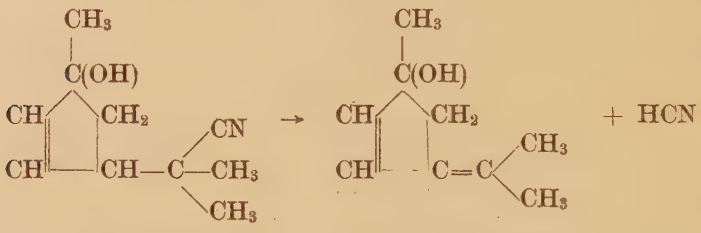
Einwirkung von Natrium auf die methylalkoholische Lösung des Monoxynitrils.

4 g Monoxynitril wurden in Methylalkohol gelöst und zu der Lösung 3 g Natrium in kleinen Stücken allmählich zugefügt, wobei die Lösung sich sofort dunkelrot färbte. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Als das Natrium vollkommen gelöst war, wurde Wasserdampf eingeleitet. Es ging ein auf Wasser schwimmendes Öl über, welches gelbgefärbt war und einen starken, charakteristischen Geruch besaß.

Nach Abkühlung der nach der Wasserdampfdestillation hinterbliebenen Flüssigkeit, wurde sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; darauf fiel eine geringe Menge Öl aus, welches nach längerem Stehen fest wurde und durch Einleitung von trockenem Ammoniak in die mit geschmolzenem Glaubersalz getrocknete ätherische Lösung ein Ammoniumsalz gab. Infolge der geringen Ausbeute an Säure konnte eine weitere Untersuchung nicht ausgeführt werden.

Während des Ansäuerns der alkalischen Flüssigkeit wurde bemerkt, daß sich reichlich Cyanwasserstoff entwickelte. Es lag daher die Vermutung nahe, daß bei der Einwirkung von Natrium und Methylalkohol, sowie von Natronlauge oder alkoholischen Kali, auf das Monoxynitril, Cyanwasserstoff sich unter Bildung einer zweiten Doppelbindung abgespalten habe. Diese Ansicht gewann an Wahrscheinlichkeit dadurch,

daß das gelbgefärbte Öl sich als stark ungesättigt und stickstofffrei erwies. Es hat sich bei der Reaktion kein Keton gebildet, da die erhaltene Verbindung beim Versetzen mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat kein Semicarbazon gab. Den Reaktionsverlauf könnte man vielleicht nach folgendem Schema erklären:



Ungesättigtes Oxynitril (Formel II).

Zweifach ungesättigte Oxyverbindung.

Der neue Körper würde also eine konjugierte Doppelbindung enthalten. Zum Reinigen wurde er noch einmal mit Wasserdampf überdestilliert, wobei er gelbgefärbt blieb. Nachdem man das Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert hatte, wurde es unter vermindertem Druck destilliert.

Es siedete bei etwa 112° unter 50 mm Druck; es besaß nach der Reinigung noch die gelbe Farbe und den starken Geruch, was es wahrscheinlich macht, daß diese Eigenschaften nicht durch Verunreinigungen bedingt wurden, sondern der Verbindung selbst zukommen.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

0,1576 g Substanz gaben 0,1446 g H_2O und 0,4546 g CO_2

Berechnet für $C_9H_{14}O$	Gefunden
H = 10,15 %	H = 10,18 %
C = 78,3 %	C = 78,65 %

Der Analyse nach ist der Körper eine zweifach ungesättigte Oxyverbindung.

Die gelbgefärbte Oxyverbindung wurde jetzt der Reduktion nach Paal unterworfen. Nachdem die Wasserstoffaufnahme, die ziemlich rasch vor sich ging, beendet war, wurde Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet, wobei ein Öl überging, das sich von dem Ausgangsmaterial dadurch unterschied, daß es ganz farblos war, außerdem auch einen sehr schwachen, angenehmen Geruch besaß. Dadurch gewann die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß die Farbe und der Geruch der ungesättigten Oxyverbindung durch die Gegenwart von zwei Doppelbindungen im Moleküle bedingt wurden.

Das nach der Reduktion gewonnene Öl erwies sich einer 1 %igen Permanganatlösung gegenüber als noch ungesättigt.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das ungesättigte Produkt.

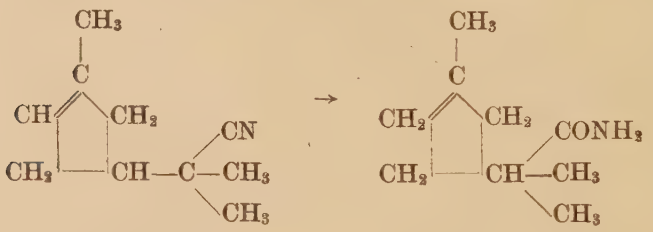
Folgende Versuche wurden in der Absicht angestellt, die in der Verbindung vermutete Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen. Diese Reaktion hat sich jedoch nicht verwirklichen lassen.

Ein paar Tropfen des Oxynitrils wurden in Äther (bezw. in Eisessig) gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach Aufbewahren in einem gut verkorkten Gefäß färbte sich die Lösung dunkelrot, Nach Verdunsten des Äthers ließ sich das hinterbliebene Produkt mit Wasserdampf überdestillieren. Hierdurch unterschied es sich von dem Oxynitril, welches mit Wasserdampf nicht flüchtig war. Das überdestillierte, farblose Öl erwies sich als chlorfrei; es bestand wahrscheinlich aus einem zweifach ungesättigten Nitril, das durch Wasserabspaltung oder Chlorwasserstoffabspaltung aus einer intermediären Chlorverbindung

hätte entstehen können. Das so gewonnene Nitril ließ sich ziemlich leicht verseifen.

Darstellung des α-Fencholensäureamids.

Das α-Fencholensäureamid wurde naeh der Vorschrift von Pohle[1]) dargestellt und gereinigt:



α-Fenchonitril. α-Fencholensäureamid.

40 g α-Fenchonitril wurden mit einer Lösung von 14 g gepulvertem Ätzkali in 60 ccm 90 %igem Alkohol 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Wasserdampf wurde dann hindurch geleitet, worauf zuerst der Alkohol und dann unverändertes α-Fenchonitril überging. Die Destillation wurde unterbrochen, sobald kein Nitril mehr überdestillierte. Beim Abkühlen der im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit schieden sich plattenförmige Krystalle des Amids ab. Diese wurden abfiltriert und zur Entfernung des in kleiner Menge vorhandenen β-Fencholensäureamids, im Vakuum destilliert. Die in der Vorlage erstarrende Masse wurde dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert, worauf die Krystalle den Schmelzpunkt 113° zeigten. Die Ausbeute an α-Amid war jedoch so gering, daß, um eine genügende Menge für die folgende Untersuchung zu bekommen, der Verseifungsprozeß mit dem zürückgewonnenen α-Fenchonitril mehrfach wiederholt werden mußte.

1) Pohle, Diss. Götttingen 1912.

Bromierung des α-Fencholensäureamids:

10 g α-Fencholensäureamid wurden in 35 ccm Eisessig (bezw. Chloroform) gelöst und zu der in Eis gekühlten Lösung 3,5 ccm Brom (1 Mol.) allmählich unter Umschütteln gegeben. Das Brom wurde rasch ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Hierauf wurde durch Zusatz von Eiswasser das Dibromid als schweres, farbloses Öl ausgefällt und von der Essigsäure durch Ausschütteln erst mit Wasser, dann mit wenig 2 %iger Kalilauge befreit.

Ein Teil des Dibromids wurde an einem kühlen Ort aufbewahrt, worauf sich Krystalle aus dem Öle abschieden. Zur Entfernung der noch anhaftenden Schmiere wurden die Krystalle auf Ton abgepreßt und dreimal aus Ligroin umkrystallisiert. Sie bildeten schöne Nädelchen, die bei etwa 49° schmolzen.

Verhalten des α-Fencholensäureamids 2 %igen wässerigem Kali gegenüber.

Das wie oben hergestellte ölige Dibromid wurde in einer Flasche mit einer Lösung von 10 g Ätzkali in 500 ccm Wasser (etwa 3 Mol. KHO) auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach wenigen Stunden war das Dibromid fast vollständig ohne Färbung in Lösung gegangen. Nachdem die Lösung durch ein nasses Filter gegossen war, um Spuren von Öl zurückzuhalten, wurde sie mit Chloroform durchgeschüttelt.

Der Chloroformauszug wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Es blieb ein Öl im Eikolben zurück, das bald zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese ließ sich leicht nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als α-Fencholensäureamid erkennen (Schmelzpunkt 113°). Die Kalilauge hatte

also augenscheinlich die Bromatome aus dem Dibromid unter Bildung des Ausgangsmaterials einfach eliminiert.

Die nach dem Ausziehen mit Chloroform hinterbliebene Flüssigkeit wurde mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, wobei wenig Öl ausfiel. Dies verhielt sich gegen Permanganatlösung ungesättigt und erwies sich als eine Säure, durch seine Fähigkeit ein Ammoniumsalz zu bilden. Es scheint daher wahrscheinlich, daß die Verseifbarkeit des Amids nach Aufhebung der Äthylenbindung durch Brom vergrößert wird.

Kapitel VIII.

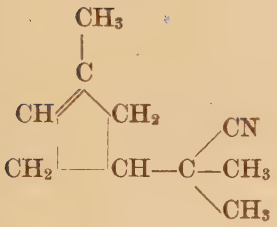
Über die Einwirkung von 2 %igem wässerigem Kali auf α-Camphonitrildibromid.

Theoretischer Teil.

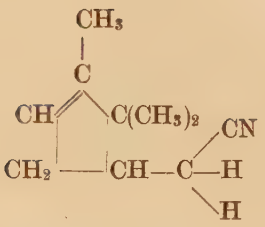
Durch Oxydation des α-Camphonitrils in verdünnter Lösung mit Permanganat entsteht, wie bei der Oxydation von α-Fenchonitril, eine Dioxyverbindung, das Dioxydihydrocamphonitril, $C_{10}H_{15}(OH)_2N$. Letzteres ist sirupös, sehr löslich in Wasser und geht beim Kochen mit Alkali in Dioxyhydrocampholensäure (Schmelzpunkt 144°) über.

Meine Versuche wurden durch die Überlegung veranlaßt, daß man zu demselben Dioxynitril durch Austausch der Bromatome im α-Camphonitrildibromid gegen Hydroxylgruppen mittels verdünnter Kalilauge in der Kälte gelangen sollte.

Da die Struktur des α-Camphonitrils derjenigen des α-Fenchonitrils ganz analog ist, hätte man eben eine ähnliche Einwirkung von Alkali auf α-Camphonitrildibromid, wie bei der Anwendung von α-Fenchonitrilbromid, erwarten können.



α-Fenchonitril.



α-Camphonitril.

Diese Erwartung hat sich aber nicht erfüllt; denn wie der Verlauf der Reaktion lehrte, bildete sich aus dem Dibromid α-Camphonitril in nahezu theoretischer Ausbeute zurück, während bei der Anwendung des Fenchonderivats ein Gemisch von zurückgebildetem α-Fenchonitril und einem als Oxynitril angesprochenen Körper entstand.

Experimenteller Teil.

Zur Herstellung des α-Camphonitrils diente Campheroxim als Ausgangsmaterial.

Darstellung des Campheroxims $C_{10}H_{16}NOH$.

Campheroxim wurde nach der Vorschrift von Sogomonoff [1]) hergestellt. 50 g Campher wurden in 200 ccm absoluten Alkohol gelöst und zu der heißen Lösung unter Umschütteln des Gefäßes heiße Lösungen von 40 g Hydroxylaminchlorhydrat in 40 ccm Wasser und 35 g Ätzkali in 35 ccm Wasser gegeben. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit von Chlorkalium abfiltriert und dann sieben Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde der Hauptteil des Alkohols abdestilliert, und nach dem Erkalten schied sich das Campheroxim in krystallinischer Form ab.

1) Diss. Göttingen, 1908.

Darstellung des α-Camphonitrils $C_9H_{15}CN$.

30 g Oxim wurden mit 120 ccm 25 %iger H_2SO_4 am Rückflußkühler etwa 30 Minuten erhitzt. Die Wasserabspaltung erfolgte leicht, das α-Camphonitril schied sich als Öl ab. Darauf wurde Wasserdampf hindurchgeleitet und ein farbloses, auf dem Wasser schwimmendes und angenehm riechendes Öl ging über. Es wurde im Scheidetrichter abgehoben, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann unter gewöhnlichem Druck destilliert. (Siedepunkt: etwa 227°.)

Bromierung des α-Camphonitrils: Zur einer in Eis gekühlten Lösung von 14 g α-Camphonitril in 70 ccm Eisessig wurden tropfenweise 5 ccm Brom (etwa 1 Mol.) unter Umschütteln hinzugefügt. Das Brom wurde unter Entfärbung und Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Beim Schütteln mit Eiswasser fiel das Dibromid als schweres, farbloses Öl aus; es wurde in üblicher Weise von der Essigsäure befreit.

Verhalten des α-Camphonitrildibromids 2 %iger Kalilauge gegenüber.

Das ölige Dibromid wurde mit einer Lösung von 14 g Ätzkali in 700 ccm Wasser (etwa 3 Mol. KOH) auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach 5 Tagen blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, und die Schüttelflüssigkeit besaß einen starken Geruch nach α-Camphonitril. Wasserdampf wurde durch die alkalische Flüssigkeit geleitet, wobei eine reichliche Menge eines Öls überging, welches seinem Geruch und Siedepunkt nach leicht als zurückgebildetes α-Camphonitril zu erkennen war. Es wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geschmolzener Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das hinterbliebene Öl ging bei etwa 226—228° bei gewöhnlichem Druck über; die Ausbeute betrug 10 g (etwa 70 % der theoretischen Menge).

Die nach der Wasserdampfdestillation im Kolben zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit wurde abgekühlt und mit Chloroform durchgeschüttelt. Nachdem man den Chloroformauszug mit geschmolzener Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert hatte, verblieb im Eikolben wenig braungefärbtes, dickflüssiges Öl. Beim Erwärmen unter 3 mm Druck trat Zersetzung unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung ein. Aller Wahrscheinlichkeit nach lag etwas unverändertes α-Camphonitrildibromid vor.

Zusammenfassung.

I. a) Bei der Einwirkung von 2 %igem wässerigen Kali auf das krystallisierte Dibromdihydrocarvon bildet sich ein bromfreies, ungesättigtes Oxyketon.

b) Bei Verwendung des öligen Dibromdihydrocarvons verläuft die Reaktion unter Abspaltung von einem Molekül HBr und Bildung eines Monobromketons.

c) Diese Ergebnisse beweisen die Verschiedenheit der beiden Dibromide und führen dazu, eine neue Strukturformel für das krystallisierte Dibromdihydrocarvon anzunehmen.

II. a) Beim Schütteln des Carvenondibromids mit 2 %iger Kalilauge spalten sich zwei Moleküle HBr ab, und unter intramolekularer Atomverschiebung bildet sich Carvacrol.

b) Analogien sind bei dieser Untersuchung im Verhalten des Carvenondibromids und des Δ^1-Menthenondibromids gegenüber 2 %igen wässerigen Kali hervorgetreten. Eine Regel, die für die Neigung zur Phenolbildung bei dieser Reaktion zu gelten scheint, ist besprochen worden.

III. Pulegondibromid geht bei Behandlung mit 2 %iger wässriger Kalilauge ebenso wie unter Einfluß von alkoholischem Kali aus einer Sechsringverbindung in eine Fünfringverbindung, die Pulegensäure, über.

IV. a) Bei der Einwirkung von 2 %iger Kalilauge auf Carvotanacetondibromid wird Brom zunächst gegen Hydroxyl ausgetauscht. Es bildet sich eine Keto-Verbindung $C_{10}H_{18}O_3$.

b) Es wurde vergeblich versucht, reines Carvotanaceton durch direkte Reduktion von Carvon bei Gegenwart von Platinschwarz (nach Vavon) darzustellen. Carvotanaceton wurde durch Reduktion von Carvoxim (nach dem neuen Verfahren von Wallach) hergestellt.

V. Das Dibromid aus Δ^1-Monomethyl-1-cyclohexenon-3 geht bei der Einwirkung von 2 %iger Kalilauge in m-Kresol über.

VI. Dibromcyclohexan wird bei langem Schütteln mit 2 %igem wässrigem Kali (sowie mit 5- und 10 %igem) in der Kälte sehr schwer angegriffen. Dabei bildeten sich nur geringe Mengen Glykol.

VII. a) Bei der Behandlung von α-Fenchonitrildibromid mit 2 %igem, wässerigem Kali wurde ein ungesättigtes Monoxynitril erhalten. Auch bildete sich dabei etwas α-Fenchonitril zurück.

b) Das Monoxynitril gab bei der Oxydation mit $KMnO_4$ ein Trioxynitril. Bei der Einwirkung von Natrium und Methylalkohol (bezw. Natronlauge oder alkoholischem Kali) spaltete es HCN ab und ging in eine vermutlich zweifach ungesättigte Verbindung über. Letztere ließ sich nach Paal reducieren.

c) Krystallisierte Bromderivate von β-Fencholensäure

und von α-Fencholensäureamid sind erhalten worden.

d) α-Fencholensäureamiddibromid bildet bei der Einwirkung von 2 %iger Kalilauge in der Kälte das Amid zurück.

VIII. a) Bei der Einwirkung von 2 %igem wässerigem Kali auf α-Camphonitrildibromid wurde Brom unter Bildung des ursprünglichen α-Camphonitrils einfach eliminiert.

Lebenslauf.

Ich, Herbert Ernest Woodman, evangelischer Konfession, wurde in Bristol, England, am 6. Januar 1890 geboren.

Nachdem ich sechs Jahre auf der Vorschule und fünf Jahre auf der »Cockburn High School« in Leeds, England, zugebracht hatte, ließ ich mich 1907 in der Universität zu Leeds immatrikulieren, wo ich 1911 den Grad »Bachelor of Science« mit »first class Honours in Chemistry« und 1912 den Grad »Master of Science« erwarb. 1911—1912 erhielt ich das »University Research Scholarship in Chemistry« und im Jahre 1912 wurde mir ein »1851 Exhibition Scholarship« in der Chemie zuerkannt, welches ich noch erhalte. Oktober 1912 bezog ich die Universität Göttingen, an der ich noch immatrikuliert bin.

Ich habe die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten besucht:

In Leeds: Allen, Bragg, Cohen, Dawson, Gough, Lowson, Marshall, Perkins, Rogers, Schüddekopf, Shmithells, Stroud.

In Göttingen: Borsche, Riecke, Tammann, Wallach, Zsigmondy.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern möchte ich nochmals an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.